

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 5 780

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean Claude HALLE

PREMIÈRE THÈSE

PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES MILIEUX MIXTES EAU-DIMETHYLSULFOXYDE ;
CORRELATION ENTRE ACIDITÉS ET PARAMÈTRES R.M.N. DE DIVERS SOLUTES.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 Juin 1971 devant la Commission d'examen

M. SOUCHAY

Président

M. SIGWALT

M. SCHAAL

M. MARTIN

} Examineurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 5 780

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Jean Claude HALLE

PREMIÈRE THÈSE

PROPRIETES PHYSICOCIMIQUES DES MILIEUX MIXTES EAU-DIMETHYLSULFOXYDE ;
CORRELATION ENTRE ACIDITES ET PARAMETRES R.M.N. DE DIVERS SOLUTES.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 Juin 1971 devant la Commission d'examen

M. SOUCHAY

Président

M. SIGWALT

M. SCHAAL

M. MARTIN

}

Examineurs

THESE

A L'UNIVERSITE DE LEIDEN

LE CANTON DE DORCHES EN NOUVEAU BRUNSWICK

DE JAMES G. GIBSON

1892

RECEVEUR DES DROITS DE DOCTEUR EN NOUVEAU BRUNSWICK
DE JAMES G. GIBSON EN NOUVEAU BRUNSWICK

1892

Examiné et approuvé par le jury



Leiden le 17 Janvier 1892

Le Directeur

Le Secrétaire

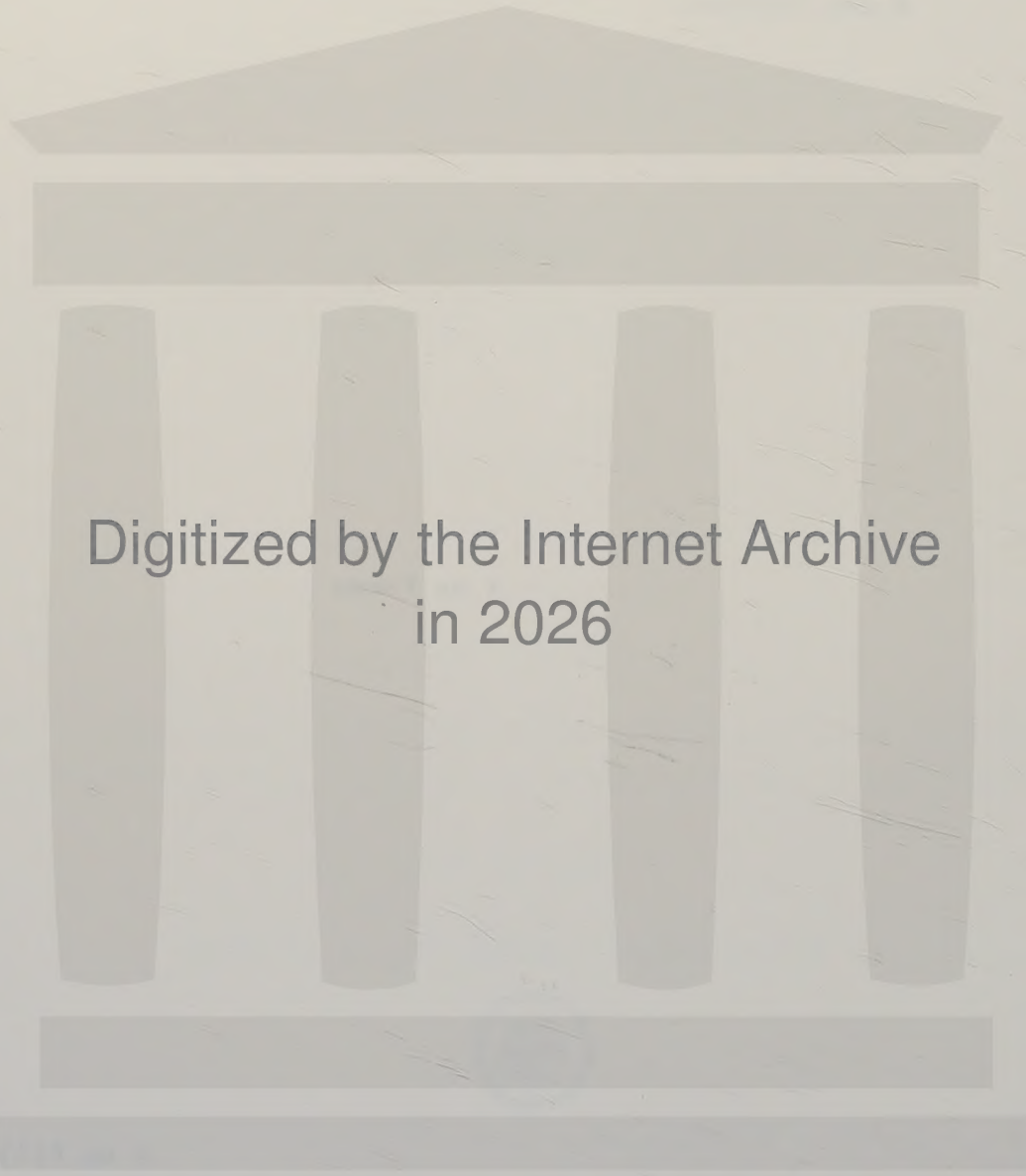
Le Bibliothécaire

Le Conservateur

A mes Parents

A ma Femme

A ma Fille



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556002_0001

Ce travail a été effectué au laboratoire "Physicochimie des solutions" de l'E.N.S.C.P., sous la direction de Monsieur le Professeur SCHAAL.

Je le prie d'accepter l'expression de ma plus grande reconnaissance et mes plus sincères remerciements pour les encouragements et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches.

Monsieur le Professeur SOUCHAY a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury de thèse ; qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur SIGWALT qui, en me confiant un poste d'enseignement dans son département m'a permis de venir travailler à Paris et de mener à bien ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur MARTIN qui m'a permis d'effectuer la partie R.M.N. de ce travail dans son laboratoire.

Mes remerciements vont particulièrement aux docteurs GABORIAUD et TERRIER pour l'aide et l'amical soutien qu'ils m'ont continuellement apportés.

S O M M A I R E

INTRODUCTION	1
RAPPEL DES DEFINITIONS RELATIVES AUX SOLVANTS MIXTES	3

C H A P I T R E I

DETERMINATION DU PRODUIT D'AUTOPROTOLYSE APPARENT DES MELANGES EAU-DMSO

I -Principe des mesures	5
II -Dispositif expérimental	7
III-Résultats expérimentaux	8
IV -Etude des potentiels de jonction	15
V -Discussion	19

C H A P I T R E II

PARTIE A : REALISATION DE MELANGES TAMPONS DANS LES MILIEUX EAU-DMSO

I -Méthode de mesure	25
II -Choix des solutions tamponnées	26
III-Résultats et discussion	28
*Détermination des constantes d'association	35

PARTIE B : DETERMINATION DES pK_a^S DES ACIDES UTILISES POUR LA FABRICATION DES TAMPONS

I -Calcul du pK_a à partir du pS^+ du tampon	38
II -Détermination spectrophotométrique de l'acidité des indoles dans les milieux riches en eau	43
1°) Principe des mesures	43
2°) Résultats expérimentaux	44
III-Discussion	56
*Influence du diméthylsulfoxyde sur les constantes d'acidité	57

C H A P I T R E III

ETUDE DE POLYNITRO ARYLAMINES

I - Détermination des constantes d'acidité	65
II - Résultats expérimentaux	67
III- Discussion	
1°) Comparaison des résultats avec ceux obtenus dans le DMSO anhydre	72
2°) Influence du DMSO	74

C H A P I T R E IV

ETUDE D'ACIDES POLYNITRODIPHENYLAMINE CARBOXYLIQUES 78

I - Détermination des constantes d'acidité	
1°) Détermination des acidités dans les solutions diluées de base forte	79
2°) A partir des solutions tamponnées	83
3°) Détermination du rapport d'ionisation $\frac{ A^- }{ AH }$	84
II - Résultats expérimentaux	86
III- Cas particulier des acides trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxyliques	94
1°) Détermination expérimentale des constantes apparentes	95
2°) Détermination graphique des constantes thermodynamiques	97
3°) Contrôle des constantes vraies interpolées sur les courbes $pK = f(\% \text{ DMSO})$	101
IV - Discussion	103
Effets des substituants carboxylique et carboxylate sur l'acidité des polynitro- diphénylamines	105
1°) Influence du substituant carboxylate	105
2°) Influence du substituant carboxylique sur l'acidité de la picrylaniline	111

C H A P I T R E V

RELATION ENTRE LES PARAMETRES R.M.N. ET LES ACIDITES DES PHENOLS ET DES ARYLAMINES

I - Corrélations entre l'acidité et le déplacement chimique du proton hydroxylé des phénols	113
II - Application de la RMN à la détermination des constantes d'acidité des phénols	116
III- Corrélations entre l'acidité et le déplacement chimique du proton aminé des arylamines	118
IV - Etude RMN d'acides polynitro diphénylamine carboxyliques	123
a) Déplacements chimiques relatifs aux protons aminés	123
b) Déplacements chimiques des protons cycliques	125
c) Cas particulier des monoanions amidures des acides trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxyliques	126
CONCLUSION	
Niveaux d'acidité relatifs des milieux mixtes eau-DMSO	129
BIBLIOGRAPHIE	136

INTRODUCTION

Le choix du milieu réactionnel a toujours été une des préoccupations essentielles du chimiste organicien. Si, pendant longtemps, cette sélection s'est accompagnée d'un certain empirisme, elle s'effectue de plus en plus en tenant compte des propriétés physicochimiques de chaque solvant. Ces dix dernières années, l'éventail des milieux couramment utilisés s'est enrichi des solvants dipolaires aprotiques dont l'intérêt apparaît maintenant incontestable. L'effet accélérateur exercé par ces solvants sur les réactions de substitutions nucléophiles bimoléculaires [38] a notamment permis de rendre stéréospécifiques des réactions qui, en milieu protique, s'effectuent suivant les deux mécanismes compétitifs SN_1 et SN_2 [115-116]. Lors du remplacement d'un solvant protique par un solvant aprotique, le comportement des réactions peut cependant subir de telles modifications, qu'il devient nécessaire, sinon indispensable, d'envisager le passage progressif d'un solvant pur à l'autre et sur ce point, l'étude physicochimique des milieux mixtes constitués par le mélange des deux liquides purs, apporte des informations très précieuses.

C'est notamment le cas des mélanges avec l'eau du diméthylsulfoxyde qui ont retenu notre attention pour diverses raisons et font l'objet de cette étude. L'addition de diméthylsulfoxyde à des solutions aqueuses d'hydroxydes alcalins accélère en effet considérablement les réactions d'hydrolyse catalysées par les bases [27-38-42-43-44] et récemment, l'étude cinétique de l'interaction de l'ion hydroxyle sur la dinitro-3,5 pyridine, nous a conduit à un résultat semblable [41]. Parallèlement, les très fortes alcalinités de ces solutions ont été mises à profit par STEWART et ses collaborateurs

pour suivre spectrophotométriquement l'ionisation d'acides faibles, ce qui leur a permis de construire les fonctions d'acidité H_- [73-76] et H_+ [75]. Bien qu'elles soient référées à l'eau, les constantes d'acidité déterminées par cette méthode présentent néanmoins des écarts importants avec celles que nous avons pu mesurer dans l'eau pure par une technique différente [70]. Dans le but d'expliquer ces divergences nous avons reconsidéré le problème en effectuant l'étude électrochimique systématique des mélanges d'eau et de diméthylsulfoxyde ce qui nous a conduit à étalonner toute une gamme de solutions tamponnées. En conséquence, si ce travail comporte l'étude d'un grand nombre de polynitro arylamines, dont certaines ont été utilisées par STEWART, il traite également de l'influence du diméthylsulfoxyde sur le comportement d'acides très divers : acides acétiques et benzoïque, phénols et indoles.

Le dernier chapitre traite des corrélations $pK = f(\delta)$ que nous avons pu mettre en évidence entre l'acidité mesurée dans les divers mélanges eau-DMSO, de nombreux phénols, et le déplacement chimique de leur proton hydroxylé mesuré dans le DMSO - d_6 et montre comment ces corrélations peuvent être utilisées pour estimer, à partir de leurs paramètres RMN, les pK de phénols dont l'acidité n'est pas directement mesurable. Dans le cas des polynitroarylamines, ce type de corrélation n'est pas observé pour des raisons conformationnelles que l'examen des paramètres RMN des molécules et des anions amidures correspondants permet de préciser.

RAPPEL DES DEFINITIONS RELATIVES AUX SOLVANTS MIXTES

L'étude d'un certain nombre de milieux hydroorganiques a montré que tout mélange (S) de deux cosolvants de composition déterminée, peut être considéré comme un liquide pur [1]. L'introduction d'ions fictifs, S^+ et S^- , représentant respectivement le proton solvaté sous ses différentes formes et la somme des anions susceptibles d'être engendrés par les constituants du mélange, facilite l'expression des relations thermodynamiques et permet notamment, d'exprimer simplement le produit d'autoprotolyse K_s du solvant mixte S, relatif à l'équilibre :

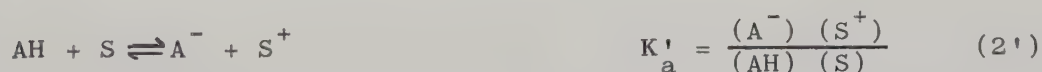


$$K_s = \frac{(S^+) (S^-)}{(S)^2} = \frac{|S^+| |S^-| \gamma_{S^+} \gamma_{S^-}}{(S)^2} \quad (1')$$

dans lequel (X), |X| et γ désignent l'activité, la concentration et le coefficient d'activité du soluté X.

En particulier, dans les milieux eau-diméthylsulfoxyde (DMSO), la dissolution d'un acide fort fait apparaître des ions H_3O^+ et DMSO, H^+ selon la teneur en solvant organique [2] alors que l'introduction d'une base forte engendre une quantité équivalente d'ions OH^- , sans qu'on puisse totalement écarter la présence d'ion méthylsulfinyle : $CH_3-SO-CH_2^-$, dans les mélanges les plus riches en solvant organique [3].

Dans un tel solvant, l'équilibre d'ionisation d'un acide AH s'écrit :



ou



et les constantes apparentes associées K'_a et K'_b sont reliées par

$$K_a = K_b \cdot K_s \quad (4)$$

Dans le but de simplifier les expressions précédentes, nous choisirons les états de références suivants :

- pour les solutés, la solution infiniment diluée dans le milieu S
- pour les cosolvants, l'état de ces deux liquides dans le mélange pur, ce qui revient à poser les activités de l'eau et du DMSO égales à un dans chaque milieu et par conséquent à les faire disparaître de l'expression de la loi d'action de masse :

$$K_s = (S^+) (S^-) = |S^+| |S^-| \gamma_{S^+} \cdot \gamma_{S^-} \quad (1)$$

$$K_a = \frac{(A^-) (S^+)}{(AH)} \quad (2)$$

$$K_b = \frac{(A^-)}{(AH) (S^-)} \quad (3)$$

Il résulte de ce choix qu'il existe autant d'états de référence que de mélanges solvant de sorte que si les constantes déterminées dans un milieu S sont comparables entre elles, il n'en est plus de même lors du passage d'un milieu à un autre. Le problème de l'origine des échelles ainsi définies est particulièrement difficile à résoudre. A ce propos, plusieurs hypothèses extra-thermodynamiques ont été avancées, mais aucune d'entre elles ne semble devoir être retenue dans l'étude des mélanges eau-DMSO [4 à 9]. Nous utiliserons donc la convention courante qui consiste à utiliser l'axe des pourcentages comme ligne de base, ce qui en ayant l'avantage de simplifier le mode de représentation, revient à prendre $(S^+) = 1$ pour origine de chaque échelle.

C H A P I T R E I

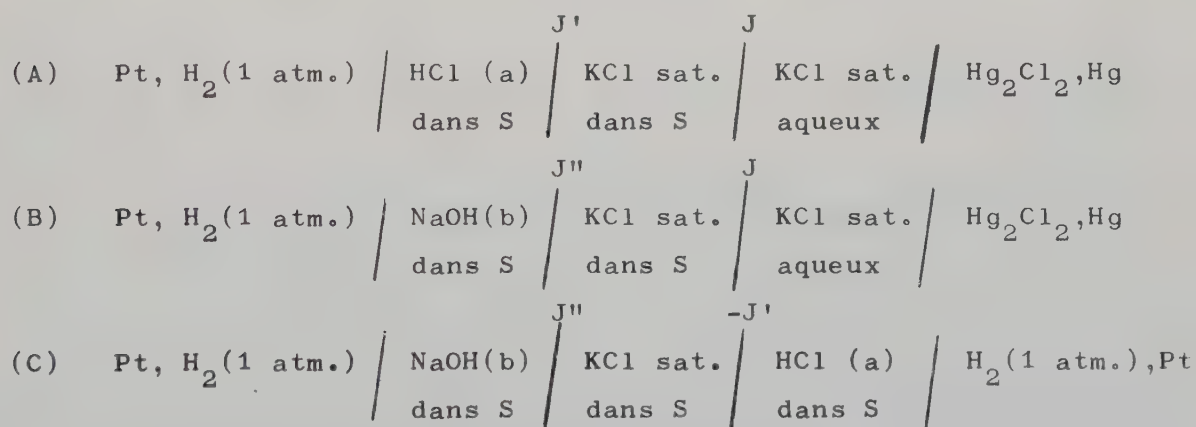
DETERMINATION DU PRODUIT D'AUTOPROTOLYSE

APPARENT DES MELANGES EAU - DMSO

L'étude de réactions acide-base au sein d'un milieu mixte est grandement facilitée par la connaissance du produit d'autoprotolyse apparent K_s de ce mélange et, pour cette raison, les produits ioniques de nombreux milieux hydroorganiques [mélanges eau-alcool [10 à 14], eau-amine [1, 17], eau-dioxanne [15, 16], eau-acide acétique [18]] ont été mesurés ces dernières années. Les mélanges eau-DMSO n'ayant pas, sur ce point, retenu l'attention des divers auteurs, nous avons donc procédé à cette détermination.

I- Principe des mesures :

Dans le diméthylsulfoxyde anhydre, l'électrode d'hydrogène fonctionne convenablement et est indicatrice de l'activité des protons solvatés [19]. Nous avons donc repris la méthode utilisée précédemment en présence d'isopropanol [13], ce qui revient à considérer les piles suivantes :



où J, J' et J'' désignent les différentes jonctions liquides.

L'utilisation d'acide chlorhydrique pour l'obtention des milieux acides est justifié par sa complète dissociation en présence de diméthylsulfoxyde [2-25].

Les forces électromotrices de ces chaînes électrochimiques montrent que les valeurs du potentiel correspondant à la pile (C) s'identifient aux différences des f.e.m. des piles (A) et (B) qui, d'emploi plus facile seront seules utilisées expérimentalement.

$$E_A = E_{\pi}^{\circ} (\text{calomel}) - S_{\pi} (S_a^+) + E_{J'} + E_J$$

$$E_B = E_{\pi}^{\circ} (\text{calomel}) - S_{\pi} (S_b^+) + E_{J''} + E_J$$

$$E_C = S_{\pi} (S_a^+) - S_{\pi} (S_b^+) + E_{J''} - E_{J'} \equiv E_B - E_A$$

Dans cet exposé, nous désignerons par :

- a, b, c : les concentrations en molarités
- E : les forces électromotrices
- E_J : les différences de potentiel de jonction
- π : les potentiels d'électrode
- γ : les coefficients d'activité (rapportés à la solution infiniment diluée dans le milieu où a été effectuée la mesure)

$$u = \frac{2,3}{F} \frac{RT}{1} = 0,0582 \text{ V à } 20^{\circ}\text{C}$$

Les notations S_{π} et E_{π} indiquent que les grandeurs correspondantes sont mesurées dans le mélange S ou dans l'eau.

Les potentiels des électrodes d'hydrogène $S_{\pi} (S^+)$ de la pile C, indicatrices de l'activité du proton solvaté dans S (soit dans une solution chlorhydrique de concentration a, soit dans une solution sodique de concentration b) s'expriment par :

$$S_{\pi} (S_a^+) = S_{\pi}^{\circ} (S^+) + u \cdot \log (a \cdot \gamma_{S_a^+})$$

$$S_{\pi} (S_b^+) = S_{\pi}^{\circ} (S^+) - u \cdot pK_s - u \cdot \log (b \cdot \gamma_{S_b^-})$$

puisque d'après (1)

$$(S_b^+) = \frac{K_s}{(S_b^-)} = \frac{K_s}{b \cdot \gamma_{S_b^-}}$$

et l'expression E_c devient :

$$E_c = E_{J''} - E_{J'} + u.pK_s = u \log a.b + u \log (\gamma_{S_a}^+ \cdot \gamma_{S_b}^-)$$

Elle se simplifie lorsque les concentrations dans les compartiments extrêmes sont égales :

$$a = b = c$$

$$\boxed{\frac{1}{u} E_c = \frac{1}{u} (E_{J''} - E_{J'}) + pK_s + 2 \log c + 2 \log \gamma_{\pm}} \quad (5)$$

Si la solution intermédiaire saturée en KCl joue efficacement le rôle de pont, on doit avoir

$$E_{J''} - E_{J'} \simeq 0 \quad (6)$$

D'autre part, les résultats obtenus dans d'autres mélanges hydro-organiques [1 - 13] montrent qu'en solution diluée, les coefficients d'activité $\gamma_{\pm}$ varient selon une loi de type DEBYE-HUCKEL simplifiée; par suite ,

$$\boxed{Y = \frac{1}{u} E_c - 2 \log c \simeq pK_s - 2 B \sqrt{c}} \quad (7)$$

et les tracés $Y = f(\sqrt{c})$ permettent d'obtenir pK_s en extrapolant à concentration nulle.

II- Dispositif expérimental :

La réalisation expérimentale de ces déterminations a été faite à 20°C dans une cellule dont l'efficacité a été prouvée au cours de précédentes études dans d'autres milieux mixtes et notamment dans les mélanges eau-isopropanol [13].

Dans ce dispositif, qui ne nécessite que quelques cm³ de liquide, les jonctions J' et J'' sont réalisées grâce à un montage particulier : le contact entre les deux solutions s'effectue dans un capillaire, gravé à l'intérieur d'un robinet à trois voies non graissé ; l'écoulement qui est de quelques gouttes par minute évite toute diffusion entre les solutions et assure un renouvellement continu de la jonction. Dans ces conditions, les potentiels obtenus

sont stables et reproductibles ; lors de l'étude des milieux riches en eau, il est cependant nécessaire d'accélérer, par une augmentation notable du débit, l'écoulement des solutions de faible force ionique.

La jonction J entre les solutions saturées de KCl dans S et dans l'eau est obtenue au moyen d'une électrode Radiometer K 100 : elle est renouvelée entre chaque mesure afin d'obtenir des valeurs reproductibles.

L'injection de l'hydrogène dans la solution, se fait par un capillaire disposé juste en-dessous de l'électrode de Pt qui, préalablement décapée par de l'eau régale à ébullition, est platinée par électrolyse d'une solution aqueuse de PtCl_4 contenant des traces de Pb^{++} puis enfin, saturée d'hydrogène par électrolyse d'une solution chlorhydrique.

Les mesures de potentiel ont été effectuées sur un pH mètre Radiometer 4 avec l'appoint d'un décaleur de tension PHA 802 pour les forces électromotrices supérieures à 1,5 V.

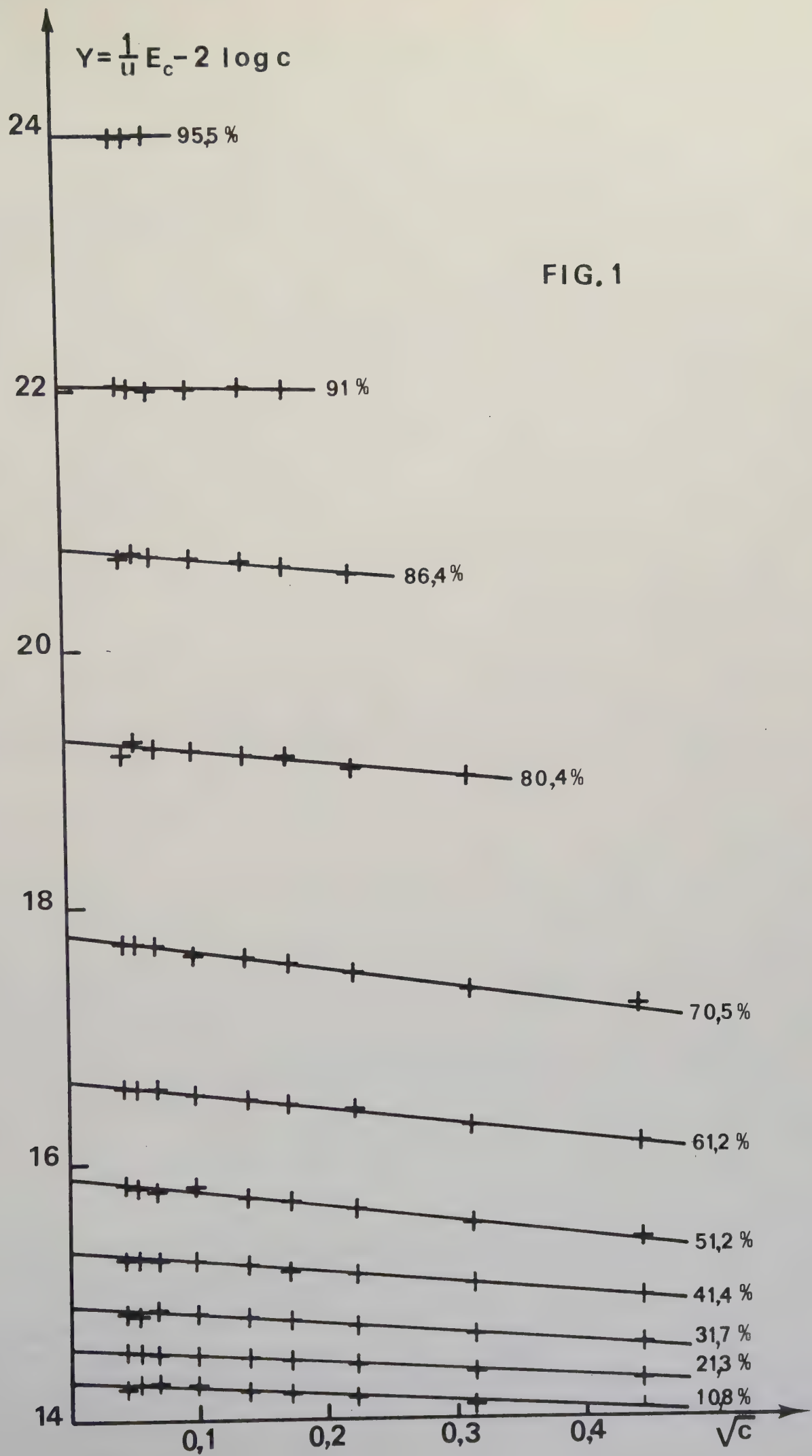
III- Résultats expérimentaux :

Nous avons rassemblé dans les tableaux 1_a à 1_k les valeurs expérimentales des forces électromotrices des piles A et B. La figure 1 montre la parfaite linéarité des graphes $Y = f(\sqrt{c})$ ce qui justifie l'application, dans les milieux mixtes, de l'expression de DEBYE-HUCKEL relative aux coefficients d'activité γ_+ . La variation du produit ionique apparent, dont les valeurs sont indiquées dans le tableau 2 est illustrée par la figure 2.

TABEAU 2

% DMSO en masse	10,8	21,2	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
$\text{pK}_s^{20^\circ\text{C}}$	14,32	14,57	14,90	15,32	15,88	16,65	17,78	19,32	20,80	22,06	24,0

L'excellente reproductibilité des manipulations permet d'affirmer que le produit ionique apparent des divers mélanges se trouve ainsi mesuré avec une très bonne précision, de l'ordre de 0,02



ΔpK_s

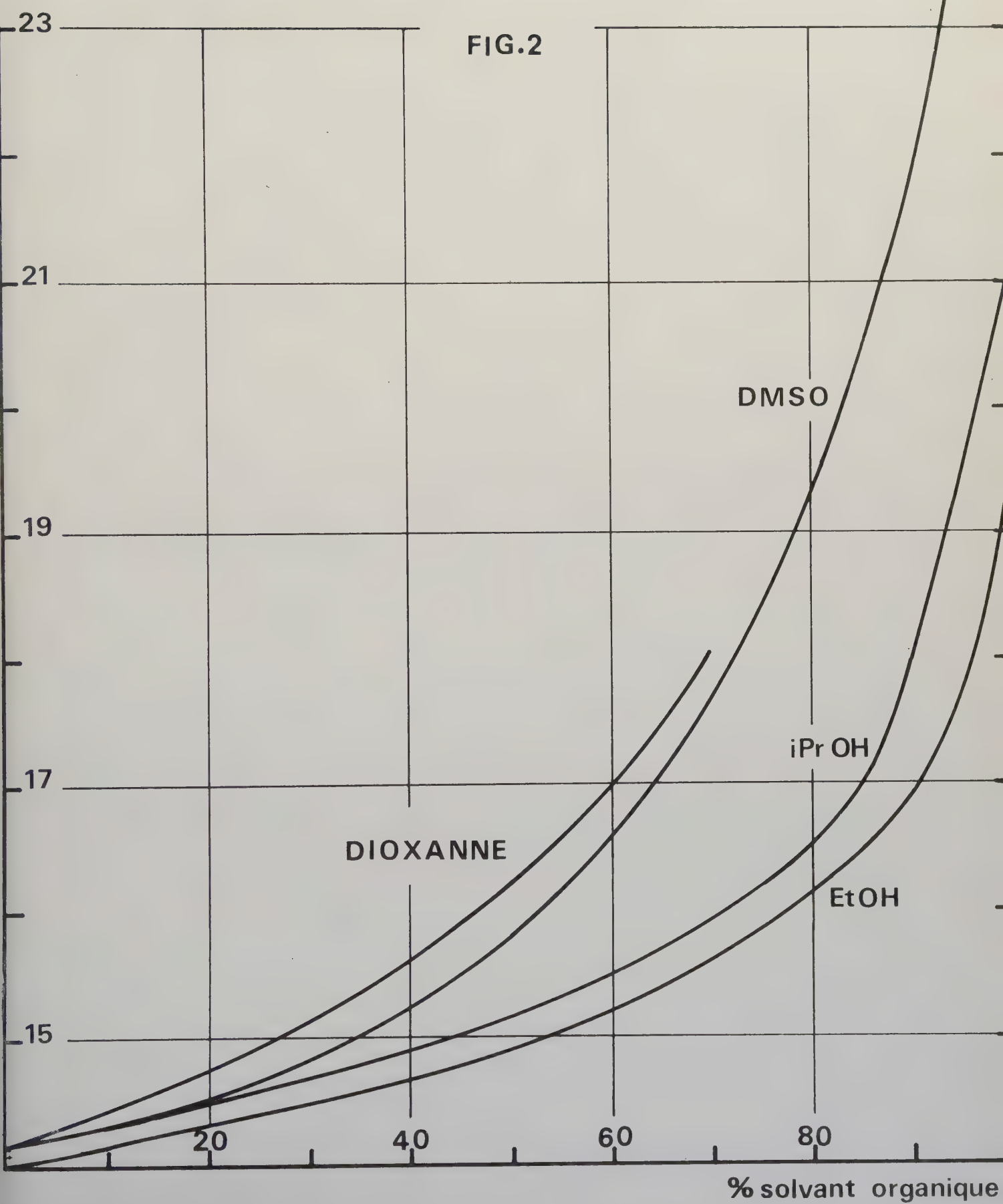


TABLEAU 1 a
Milieu 10,8 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A +E _B	e(a) + e(b)
2.10 ⁻³	408,0	924,0	14,25	251,0	1081,0	1332,0	- 3,0
3.10 ⁻³	399,0	937,0	14,29	252,0	1084,0	1336,0	1,0
5.10 ⁻³	385,5	949,5	14,29	251,5	1083,5	1335,0	0
10 ⁻²	369,0	967,0	14,27	252,5	1083,5	1336,0	1,0
2.10 ⁻²	353,0	983,5	14,22	254,0	1082,5	1336,5	1,5
3.10 ⁻²	343,5	994,0	14,21	255,0	1082,5	1337,5	2,5
5.10 ⁻²	331,5	1005,5	14,17	256,0	1081,0	1337,0	2
10 ⁻¹	315,5	1020,5	14,10	257,0	1079,0	1336,0	1
2.10 ⁻¹	299,0	1036,5	14,06	258,0	1077,0	1335,5	0,5

TABLEAU 1 b
Milieu 21,3 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A +E _B	e(a) + e(b)
2.10 ⁻³	412,5	946,0	14,55	255,0	1103,5	1358,5	0
3.10 ⁻³	403,5	956,0	14,53	256,5	1103,0	1359,5	1
5.10 ⁻³	390,5	968,5	14,53	256,5	1102,5	1359,0	0,5
10 ⁻²	373,5	985,5	14,51	257	1102,0	1359,0	0,5
2.10 ⁻²	357,0	1003,0	14,49	258	1102,0	1360,0	1,5
3.10 ⁻²	348,0	1013,5	14,47	259,5	1102,0	1361,5	3
5.10 ⁻²	336,0	1024,5	14,42	260,5	1100,0	1360,5	2
10 ⁻¹	320,5	1040,5	14,36	262,5	1098,5	1361,0	2,5
2.10 ⁻¹	305,5	1057,0	14,30	264,5	1098,0	1362,5	4

TABLEAU 1 c

Milieu 31,7 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A + E _B	e(a) + e(b)
2.10 ⁻³	417,5	966,5	14,83	260,0	1124,0	1384,0	- 3
3.10 ⁻³	408,0	977,0	14,82	261,0	1124,0	1385,0	- 2
5.10 ⁻³	396,0	993,5	14,86	262,0	1127,5	1389,5	2,5
10 ⁻²	379,5	1010,5	14,83	263,0	1127,0	1390,0	3
2.10 ⁻²	364,0	1028,0	14,80	265,0	1127,0	1392,0	5
3.10 ⁻²	355,0	1038,5	14,78	266,5	1127,0	1393,5	6,5
5.10 ⁻²	344,0	1050,5	14,73	268,5	1126,0	1394,5	7,5
10 ⁻¹	329,0	1066,5	14,66	271,0	1124,5	1395,5	8,5
2.10 ⁻¹	315,0	1082,5	14,58	274,0	1123,5	1397,5	10,5

TABLEAU 1 d

Milieu 41,4 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A + E _B	e(a) + e(b)
2.10 ⁻³	423,5	996,5	15,24	266,0	1154	1420,0	- 5,5
3.10 ⁻³	415,0	1009,0	15,25	268,0	1156	1424,0	- 1,5
5.10 ⁻³	403,0	1023,0	15,24	269,0	1157	1426,0	0,5
10 ⁻²	387,5	1043,0	15,25	271,0	1159,5	1430,5	5
2.10 ⁻²	373,0	1060,5	15,20	274,0	1159,5	1433,5	8
3.10 ⁻²	364,5	1070,0	15,16	276,0	1158,5	1434,5	9
5.10 ⁻²	353,5	1082,5	15,12	278,0	1158,0	1436,0	10,5
10 ⁻¹	339,0	1099,5	15,05	280,0	1157,5	1438,5	13
2.10 ⁻¹	327,5	1115,5	14,93	286,5	1156,5	1443,0	17,5

TABLEAU 1 e
Milieu 51,2 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A + E _B	e(a) + e(b)
$2 \cdot 10^{-3}$	433,5	1039,5	15,83	276,0	1197	1473,0	- 3
$3 \cdot 10^{-3}$	424,5	1051,5	15,81	277,5	1198,5	1476,0	0
$5 \cdot 10^{-3}$	413,0	1064,5	15,78	279,0	1198,5	1477,5	1,5
10^{-2}	397,0	1084,5	15,80	280,5	1201,0	1481,5	5,5
$2 \cdot 10^{-2}$	383,5	1101,5	15,73	284,5	1200,0	1485,0	9
$3 \cdot 10^{-2}$	376,0	1113,0	15,70	287,5	1201,5	1489,0	13
$5 \cdot 10^{-2}$	366,0	1125,0	15,63	290,5	1200,5	1491,0	15
10^{-1}	353,0	1140,5	15,52	295	1198,5	1493,5	17,5
$2 \cdot 10^{-2}$	341,5	1156,5	15,39	300,5	1197,5	1498,0	22

TABLEAU 1 e'
Milieu 51,2 % - $\mu = 2 \cdot 10^{-1}$

C	E _A	E _B	Y	+ Y'	+ Y''	E _A + E _B
$2 \cdot 10^{-3}$	443,5	1037	15,59	286,2	1194,3	1480,5
$3 \cdot 10^{-3}$	433	1047	15,59	286,2	1193,8	1480
$5 \cdot 10^{-3}$	421	1064,5	15,65	287	1198,5	1485,5
10^{-2}	404	1083	15,66	287,5	1199,5	1487
$2 \cdot 10^{-2}$	387,5	1100,5	15,64	288,5	1199,5	1488
$3 \cdot 10^{-2}$	378,5	1110	15,61	290	1198,5	1488,5
$5 \cdot 10^{-2}$	367	1123	15,58	291,3	1198,7	1490
10^{-1}	352,5	1140,5	15,53	294,3	1198,7	1493
$2 \cdot 10^{-1}$	340,5	1157	15,42	299,7	1197,8	1497,5

TABLEAU 1 f
Milieu 61,2 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A + E _B	e(a) + e(b)
$2 \cdot 10^{-3}$	445,5	1097,0	16,58	288,0	1254,5	1542,5	0,5
$3 \cdot 10^{-3}$	436,0	1107,5	16,58	289,0	1254,5	1543,5	1,5
$5 \cdot 10^{-3}$	424,5	1122,0	16,58	290,5	1256,0	1546,5	4,5
10^{-2}	409,0	1139,0	16,53	292,5	1255,5	1548,0	6
$2 \cdot 10^{-2}$	394,5	1157,0	16,49	295,5	1256,0	1551,5	9,5
$3 \cdot 10^{-2}$	387,0	1167,5	16,45	298,5	1256,0	1554,5	12,5
$5 \cdot 10^{-2}$	376,5	1180,5	16,41	301,0	1256,0	1557,0	15
10^{-1}	365,5	1197,5	16,28	307,5	1256,0	1563,0	21
$2 \cdot 10^{-1}$	354,5	1212,5	16,13	313,5	1253,5	1567,0	25

TABLEAU 1 g
Milieu 70,5 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A + E _B	e(a) + e(b)
$2 \cdot 10^{-3}$	455,0	1172,0	17,71	297,5	1329,5	1627,0	- 1,0
$3 \cdot 10^{-3}$	445,5	1183,0	17,71	298,5	1330,0	1628,5	0,5
$5 \cdot 10^{-3}$	434,5	1197,0	17,69	300,5	1331,0	1631,5	3,5
10^{-2}	417,5	1211,0	17,62	301,0	1327,5	1628,5	0,5
$2 \cdot 10^{-2}$	403,0	1230,0	17,60	304,0	1329,0	1633,0	5,0
$3 \cdot 10^{-2}$	394,0	1238,5	17,55	305,5	1327,0	1632,5	4,5
$5 \cdot 10^{-2}$	384,5	1251,0	17,47	308,5	1326,5	1635,5	7,5
10^{-1}	372,0	1265,0	17,32	314,0	1323,0	1637,0	9,0
$2 \cdot 10^{-1}$	360,5	1282,0	17,22	319,5	1323,0	1642,5	14,5

TABLEAU 1 h
Milieu 80,4 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A + E _B	e(a) + e(b)
2.10 ⁻³	463,0	1265,5	19,17	305,5	1423,0	1728,5	+ 4,5
3.10 ⁻³	449,0	1278,0	19,28	302,0	1425,0	1727,0	+ 3,0
4.10 ⁻³	437,0	1289,5	19,23	303,0	1423,5	1726,5	+ 2,5
10 ⁻²	418,5	1305,0	19,22	302,0	1421,5	1723,5	- 0,5
2.10 ⁻²	403,0	1323,0	19,18	304,0	1422,0	1726,0	+ 2,0
3.10 ⁻²	394,0	1333,0	19,17	305,5	1421,5	1727,0	+ 3,0
5.10 ⁻²	383,0	1342,5	19,07	307,5	1418,0	1725,5	+ 1,5
10 ⁻²	369,0	1359,0	19,01	311,0	1417,0	1728,0	+ 4,0
2.10 ⁻¹	355,5	i		314,5			

i : insoluble

TABLEAU 1 i
Milieu 86,4 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A + E _B	e(a) + e(b)
2.10 ⁻³	462,0	1354	20,72	304,5	1511,5	1816,0	- 1,5
3.10 ⁻³	451,0	1366,0	20,75	304,0	1513,0	1817,0	- 0,5
5.10 ⁻³	437,5	1378,0	20,74	303,5	1512,0	1815,5	- 2,0
10 ⁻²	420,5	1394,0	20,72	304,0	1510,5	1814,5	- 3,0
2.10 ⁻²	402,5	1410,0	20,69	303,5	1509,0	1812,5	- 5,0
3.10 ⁻²	393,0	1418,5	20,66	304,5	1507,0	1811,5	- 6,0
5.10 ⁻²	381,5	1429,5	20,59	306,0	1505,0	1811,0	- 6,5
10 ⁻¹	366,5	i		308,5			

i : insoluble

TABLEAU 1 j
Milieu 91,0 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A + E _B	e(a) + e(b)
2.10 ⁻³	453,5	1424,0	22,06	296,0	1581,5	1877,5	0
3.10 ⁻³	443,0	1433,5	22,05	296,0	1580,5	1876,5	- 1,0
5.10 ⁻³	431,0	1446,5	22,03	297,0	1580,5	1877,5	0
10 ⁻²	413,0	1463,5	22,03	296,5	1580,0	1876,5	- 1,0
2.10 ⁻²	394,0	1480,5	22,06	295,0	1579,5	1874,5	- 3,0
3.10 ⁻²	384,0	1490,0	22,03	295,5	1578,5	1874,0	- 3,5
5.10 ⁻²	371,5	i		296,0			

i : insoluble

TABLEAU 1 k
Milieu 95,5 %

C	E _A	E _B	Y	Y'	Y''	E _A + E _B	e(a) + e(b)
2.10 ⁻³	446,0	1528,5	23,98	288,5	1686,0	1974,5	1,5
3.10 ⁻³	434,5	1538,0	23,98	287,5	1685,0	1972,5	- 0,5
5.10 ⁻³	421,5	1551,5	24,01	287,5	1685,5	1973,0	0
10 ⁻²	403,5	i		287,0			
2.10 ⁻²	386,5			287,5			
3.10 ⁻²	377,0			288,5			
5.10 ⁻²	364,5			289,0			

i : insoluble

unités pK. Nous allons en effet montrer que ces résultats ne sont pas susceptibles d'être entachés d'erreurs systématiques dues aux potentiels de jonction liquide.

IV- Etude des potentiels de jonction :

Des études menées dans un certain nombre de solvants hydro-organiques [21-22] montrent que ces potentiels dépendent non seulement de la concentration des espèces en solution, mais aussi de la nature des solutés dans les milieux au contact, ce qui conduit à les représenter de la manière suivante :

$$\begin{aligned} S_{E_{J'}} &= S_e(a) + S_{E_{J'}}^{\circ} \\ S_{E_{J''}} &= S_e(b) + S_{E_{J''}}^{\circ} \end{aligned} \quad (8)$$

Dans certains cas, les potentiels $S_{E_{J'}}$ et $S_{E_{J''}}$ ne dépendent que de la force ionique des solutions et non des espèces ioniques présentes de part et d'autre de la jonction [1], ce qui se traduit par l'égalité :

$$S_{E_J}^{\circ} = S_{E_{J''}}^{\circ}$$

l'emploi de la pile C dans les conditions de détermination du produit ionique ($a = b = c$) assure alors le maximum d'efficacité au pont utilisé puisque l'équation (6) se vérifie rigoureusement. Ce résultat n'a été acquis expérimentalement que dans les mélanges d'eau et d'amines et nous avons cherché à vérifier son application aux mélanges d'eau et de DMSO en utilisant les piles A et B :

$$E_A = E_{\pi^{\circ}}(\text{calomel}) - S_{\pi^{\circ}}(S^+) - u \cdot \log a + uB/\sqrt{a} + S_{E_J} + S_{E_{J'}} \quad (9)$$

$$E_B = E_{\pi^{\circ}}(\text{calomel}) - S_{\pi^{\circ}}(S^+) + u \cdot \log b - uB/\sqrt{b} + S_{E_J} + S_{E_{J''}} + upK_s \quad (9')$$

En tenant compte des expressions (8), les forces électromotrices de ces piles conduisent à deux nouvelles fonctions Y' et Y'' dans lesquelles les termes $S_{E_A}^{\circ}$ et $S_{E_B}^{\circ}$ groupent les paramètres indépendants de la force ionique.

$$Y' = E_A + u \log a = S_{E_A}^{\circ} + S_e(a) + uB/\sqrt{a} \quad (10)$$

$$Y'' = E_B - u \log b = S_{E_B}^{\circ} + S_e(b) - uB/\sqrt{b} \quad (10')$$

avec

$$S_{E_A}^{\circ} = E_{\pi^{\circ}}(\text{calomel}) - S_{\pi^{\circ}}(S^+) + S_{E_J} + S_{E_{J'}}^{\circ} \quad (11)$$

$$S_{E_B}^{\circ} = E_{\pi^{\circ}}(\text{calomel}) - S_{\pi^{\circ}}(S^+) + S_{E_J} + S_{E_{J''}}^{\circ} + upK_s \quad (11')$$

Le tracé des graphes représentant Y' et Y'' en fonction de $\sqrt{a}$ et $\sqrt{b}$ dont les valeurs numériques sont portées dans les tableaux 1 montre que ces fonctions sont pratiquement linéaires et conduisent à la détermination de $S_{E_A}^{\circ}$ et $S_{E_B}^{\circ}$ par extrapolation à force ionique nulle (fig. 2 et 3). Ces valeurs, rassemblées dans le tableau 3 permettent le contrôle du produit ionique précédemment déterminé puisque l'écart entre ces deux grandeurs

$$\frac{1}{u} (S_{E_B}^{\circ} - S_{E_A}^{\circ})$$

s'identifie aux valeurs de

$$pK_s + \frac{1}{u} (S_{E_{J''}}^{\circ} - S_{E_{J'}}^{\circ})$$

préalablement extrapolées (tableau 3).

TABLEAU 3

% DMSO en masse	E_A° (mV)	E_B° (mV)	$\frac{S_{E_B}^{\circ} - S_{E_A}^{\circ}}{u}$	α (mV)	$-\beta$ (mV)	$-\frac{1}{u} (p - \alpha)$	$-\gamma = 2B$	M + N (mV)
10,8	250,5	1084,5	14,32	20	16	0,62	0,64	4
21,3	255,0	1103,5	14,57	21	13	0,58	0,60	8
31,7	259,0	1128,0	14,92	38	11	0,84	0,76	27
41,4	266,0	1159,5	15,34	48	7	0,94	0,88	41
51,2	274,0	1202,0	15,93	66	10	1,30	1,12	56
61,2	286,0	1256,0	16,65	64	0	1,10	1,18	64
70,5	296,0	1332,0	17,78	55	19	1,27	1,34	36
80,4	299,0	1425,0	19,33	36	24	1,03	1,00	12
86,4	303,0	1514,5	20,80	10	17,5	0,47	0,78	-7,5
91,0	296,5	1581,0	22,05	-5	10	0,09	0,20	-15
95,5	288,0	1685,0	23,98	-	-	-	-	-

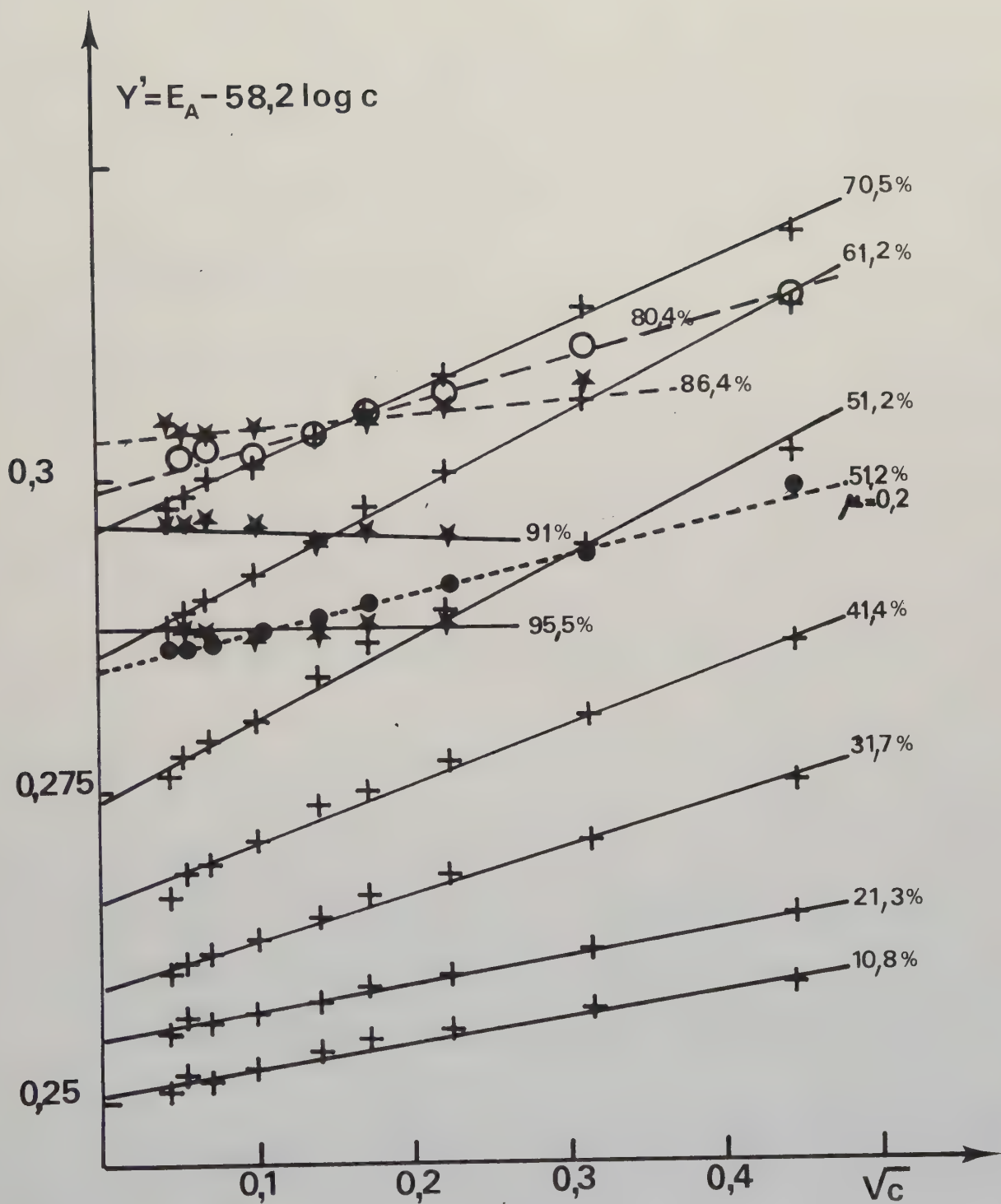


FIG.3

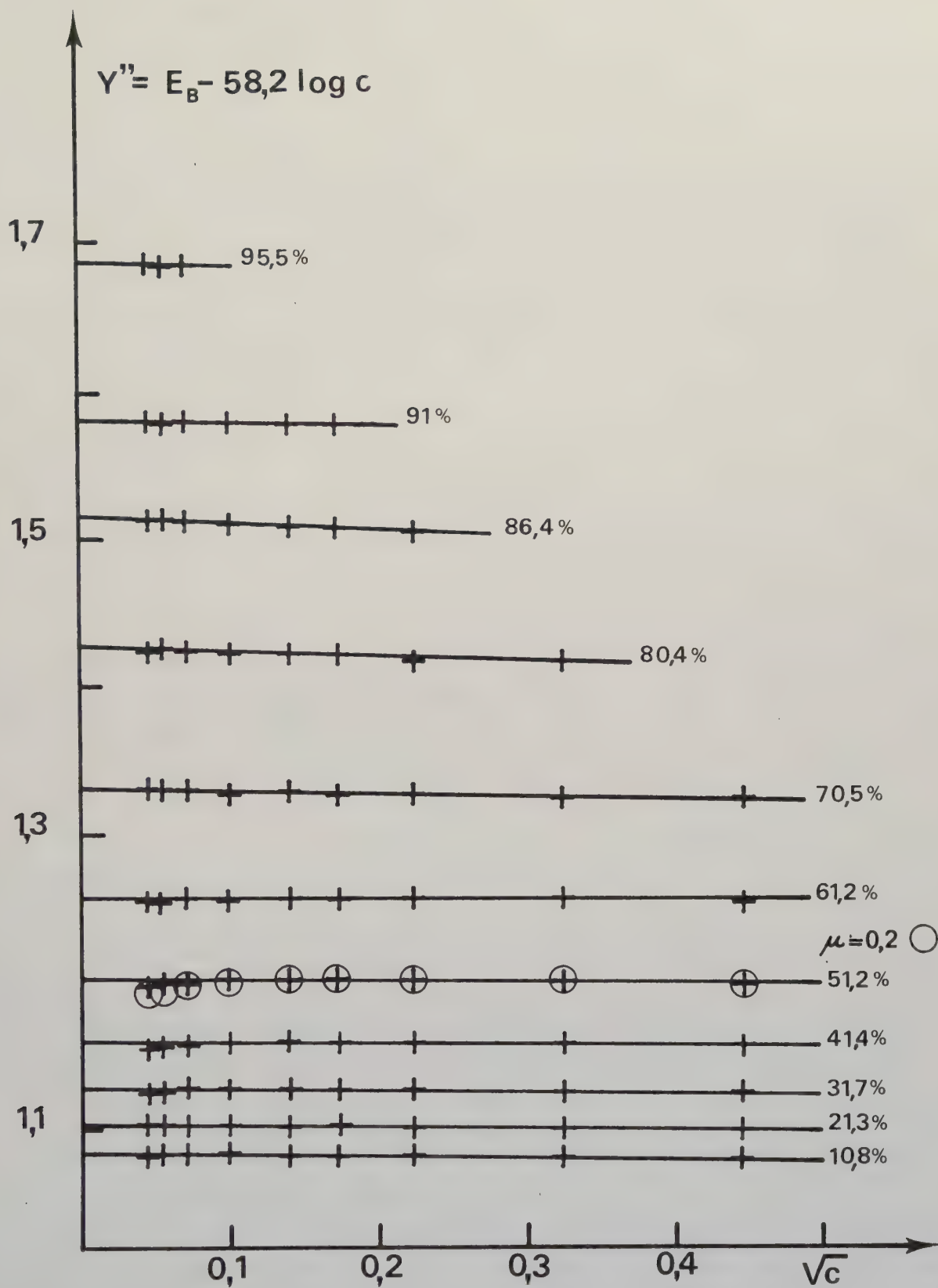


FIG.4

Les mesures effectuées permettent par ailleurs, d'apprécier la somme des variations $e(a) + e(b)$ des potentiels de jonction avec la force ionique, puisque lorsque $a = b = c$ on obtient :

$$E_A + E_B = E_A^0 + E_B^0 + e(a) + e(b) \quad (12)$$

Les valeurs numériques de $e(a) + e(b)$ calculées à partir de cette expression ont été consignées dans les tableaux 1 ; elles passent par un maximum aux environs de 60 % en masse de DMSO et atteignent alors 25 mV pour la plus forte concentration utilisée.

La linéarité des graphes 3 et 4 précédents, nous conduit à introduire les notations :

$$S_{e(a)} = S_M \sqrt{a}$$

$$S_{e(b)} = S_N \sqrt{b}$$

ce qui simplifie l'exposé des calculs ultérieurs. En effet, les pentes α et β relatives aux droites représentant Y' et Y'' en fonction de la racine carrée de la concentration se mettent sous la forme :

$$\alpha = M + u B \quad (13)$$

ce qui permet le calcul de

$$\beta = N - u B \quad (14)$$

$$M + N (= \alpha + \beta) \quad \text{cf Tableau 3}$$

D'autre part, la relation (5) s'écrit :

$$Y = \frac{1}{u} E_c - 2 \log c = pK_s + \frac{1}{u} (S_{E_{J''}}^0 - S_{E_{J'}}^0) + \left[\frac{1}{u} (N - M) - 2B \right] \sqrt{c}$$

et la pente γ de ces droites, représentées figure 1, obéit à la relation :

$$u \gamma = N - M - 2uB = \beta - \alpha \quad (15)$$

Cette relation nous permet donc de vérifier la cohérence entre les trois extrapolations, (tableau 3), contrôle qui est d'autant plus souhaitable que les pentes à mesurer sont faibles. Pour cette raison, les calculs effectués à partir de ces pentes ne peuvent fournir qu'un ordre de grandeur du phénomène et ne sauraient conduire, en aucun cas, à sa valeur absolue.

Dans chaque milieu, les expressions^{13,14} et¹⁵ ne sont pas indépendantes et par suite, la détermination des paramètres M , N et B est impossible. Le système serait parfaitement déterminé si l'on pouvait calculer B par la formule limite de DEBYE en y introduisant la constante diélectrique globale du solvant mixte ; hypothèse non retenue car elle conduit à des résultats surprenants. Par exemple, dans le milieu contenant 10,8 % en masse de DMSO, l'utilisation de la constante diélectrique globale dont la valeur est voisine de celle de l'eau [22]: $B \simeq 0,5$ conduit à $M = -9$ mV et $N = 13$ mV. Les signes contraires de M et N , qui persistent pour la plupart des autres mélanges semblent peu probables. Aussi, nous ne retiendrons pas cette hypothèse car elle ne tient pas compte de la solvatation préférentielle des ions qui modifie la composition de l'atmosphère ionique par rapport à celle du mélange macroscopique. Il est plus vraisemblable que M et N sont de même signe et peu différents de leur demi-somme. Dans le cas où $M + N > 0$, B est tel que :

$$-\beta < uB < \alpha$$

et voisin de $\frac{\delta}{2}$.

Les tracés Y' et Y'' en fonction de $\sqrt{c}$, obtenus à force ionique constante (tableau 1 e') apportent des renseignements supplémentaires sur les potentiels de jonction puisque les variations des grandeurs $^S E_{J'}^o$ et $^S E_{J''}^o$ sont liées aux pentes des droites correspondantes. Dans ces conditions, on constate que Y'' est constant alors que Y' varie encore avec c mais avec une pente beaucoup plus faible (fig. 3 et 4). Ceci prouve que le remplacement de NaOH par KCl à force ionique constante, laisse invariant le potentiel de jonction $^S E_{J''}^o$ alors que le remplacement de H^+ par K^+ qui ne fait que réduire l'effet de la diminution de concentration en proton, modifie $^S E_{J'}^o$. Ce fait n'est pas surprenant et s'explique par la grande différence de mobilité de ces deux ions [23].

En conclusion, l'étude des potentiels de jonction montre qu'en toute rigueur, les valeurs du produit ionique précédemment déterminées par extrapolation de Y à force ionique nulle restent entachées d'une erreur systématique due à la différence des potentiels de jonction $^S E_{J''}^o - ^S E_{J'}^o$. Un changement éventuel de la nature de l'électrolyte acide ou basique, qui serait de nature à lever cette incertitude n'a pas été effectué car lors de l'étalonnage des solutions tamponnées (chapitre II), nous apporterons la preuve expérimentale

du parfait fonctionnement du pont salin : $S_{E_{J''}} \equiv S_{E_{J'}}$. Ce résultat est très important car s'il permet de conclure à l'égalité des potentiels $S_{E_{J'}}$ et $S_{E_{J''}}$, il implique d'autre part, l'identité entre les coefficients S_M et S_N , ce qui justifie l'hypothèse précédente relative à la solvation préférentielle des ions. De plus, ces conditions permettent d'estimer les constantes B, dont les valeurs s'identifient alors à celles des demi-pentes des droites $Y = f(\sqrt{c})$ (tableau 3) ; en dépit de leurs imprécisions, ces grandeurs suffisent amplement au calcul de termes correctifs et conduisent, notamment, à la détermination des coefficients d'activité.

V- Discussion :

Le produit ionique apparent des mélanges eau-diméthylsulfoxyde diminue avec la teneur en solvant organique et atteint 24,0 à 95,5 % en masse ce qui constitue la valeur la plus élevée que nous ayons mesurée (fig. 2). Les très grandes variations obtenues dans les milieux riches en DMSO sont tout à fait compatibles avec les valeurs voisines de 33,3 proposées pour le DMSO anhydre par STEINER [24] et le DEMEZET [19] alors que la valeur $pK_s = 17,3$ déterminée par REDDY ne peut être retenue [25].

L'augmentation de pK_s en fonction de la composition du solvant mixte est plus rapide que celle qui a été précédemment observée dans le cas des mélanges eau-solvant protique (eau-éthanol [11] ou eau-isopropanol [13] par exemple). En revanche, on remarque une certaine analogie avec le comportement des mélanges d'eau et de dioxanne, solvant également aprotique (fig. 2) [15-16]. GABORIAUD a montré que le produit ionique de divers milieux mixtes correspond uniquement à la réaction d'autoprotolyse présente dans le mélange et que l'augmentation du pK_s est directement liée à la diminution de l'activité de l'eau [1]. Si ce résultat est difficile à vérifier dans les mélanges eau-DMSO puisque, d'une part, les tensions de vapeur nécessaires au calcul des activités de l'eau ne sont pas connues à 20°C et que d'autre part il semble, à priori, assez peu justifié de supposer que l'activité de l'eau est proportionnelle, ne serait-ce qu'en première approximation, à sa concentration, il n'en reste pas moins vrai que, qualitativement, la très forte augmentation du pK_s avec la teneur en DMSO implique une diminution

très rapide de cette activité. Ce résultat est d'ailleurs conforme au fait que le DMSO est capable de se lier énergiquement à une ou plusieurs molécules d'eau par l'intermédiaire de fortes liaisons hydrogène, ce qui diminue d'autant la quantité d'eau libre du milieu [26-27] ; sur ce point, diverses mesures de chaleurs de mélange [28-29], de viscosités [29] et de volumes molaires partiels [28] suggèrent l'existence d'une association : $\text{DMSO}, 2 \text{H}_2\text{O}$.

La réponse de l'électrode d'hydrogène précédemment utilisée dans les piles A et B, traduit assez fidèlement l'acidité du milieu puisque les potentiels sont mesurés par rapport à une référence constante : l'électrode au calomel saturé en milieux aqueux. Si l'existence des potentiels de jonction ne permet pas de considérer ces indications comme absolues, les f.e.m. S_{E_A} et S_{E_B} donnent néanmoins une première approximation du niveau d'acidité effectif du milieu. Nous pouvons alors introduire la fonction f_H définie par la formule ci-dessous et qui s'est avérée très utile dans d'autres mélanges hydroorganiques [1]

$$f_H = \frac{1}{u} \left[E - S_{\pi^0} (\text{calomel}) \right]$$

Cette fonction qui s'identifie au pH en milieux aqueux prend les valeurs suivantes en milieu acide et en milieu basique :

$$\begin{aligned} f_{H_a} &= pS_a^+ + \frac{1}{u} \left[S_{E_J} + S_{E_{J'}} - S_{\pi^0}(S^+) \right] \\ f_{H_b} &= pS_b^+ + \frac{1}{u} \left[S_{E_J} + S_{E_{J''}} - S_{\pi^0}(S^+) \right] \end{aligned}$$

Ses valeurs numériques sont indiquées dans les tableaux 4 et la figure 5 rend compte de ses variations. Les valeurs particulières $f_{H_a}^0$ et $f_{H_b}^0$, distantes de pK_s , sont obtenues pour $(S_a^+) = (S_b^-) = 1$; elles correspondent à E_A^0 et E_B^0 et marquent la limitation du domaine acido-basique accessible (fig. 5). De plus, la fonction :

$$f_{H_a}^0 = \frac{1}{u} \left[S_{E_J} + S_{E_{J'}} - S_{\pi^0}(S^+) \right]$$

traduit l'effet global de changement de milieu sur les potentiels de jonction et sur le potentiel chimique du proton. Cette quantité

TABLEAU 4 a
Valeurs numériques de la fonction f_{H_a}

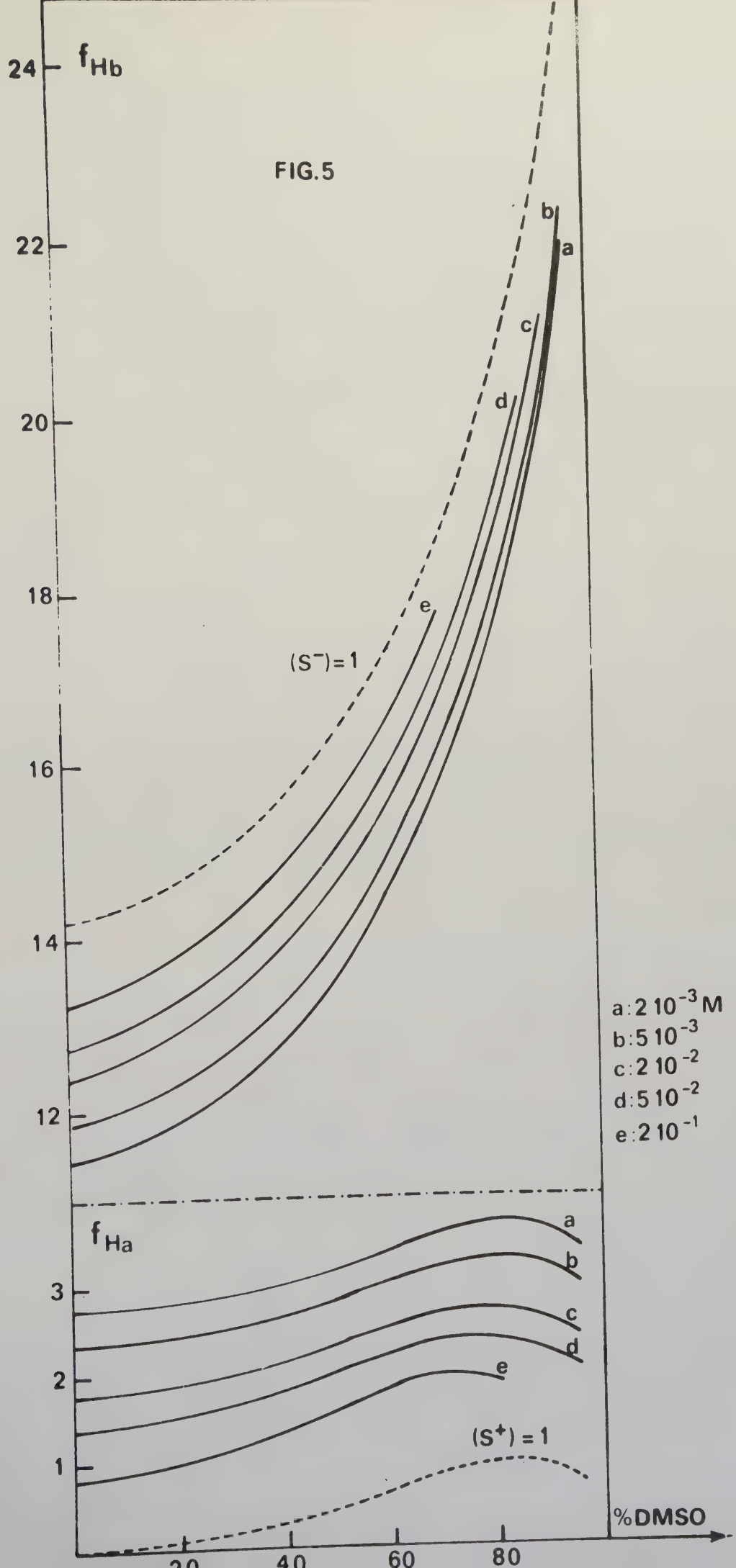
C	% DMSO en masse										
	10,8	21,3	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
2.10^{-3}	2,77	2,84	2,93	3,03	3,20	3,41	3,57	3,71	3,69	3,55	3,42
3.10^{-3}	2,61	2,69	2,77	2,89	3,05	3,24	3,41	3,47	3,51	3,37	3,22
5.10^{-3}	2,38	2,46	2,56	2,67	2,85	3,05	3,22	3,26	3,27	3,16	3,00
10^{-2}	2,09	2,17	2,27	2,41	2,57	2,78	2,93	2,94	2,98	2,85	2,69
2.10^{-2}	1,82	1,89	2,01	2,16	2,35	2,53	2,68	2,68	2,67	2,53	2,39
3.10^{-2}	1,66	1,73	1,85	2,01	2,21	2,40	2,53	2,52	2,51	2,35	2,23
5.10^{-2}	1,45	1,53	1,66	1,84	2,05	2,22	2,36	2,33	2,31	2,14	2,02
10^{-1}	1,18	1,26	1,41	1,58	1,82	2,03	2,15	2,09	2,05		
2.10^{-1}	0,89	1,00	1,17	1,38	1,62	1,85	1,95	1,86			
$f_{H_a}^{\circ}$	0,06	0,14	0,21	0,33	0,46	0,67	0,84	0,89	0,96	0,85	0,70

TABLEAU 4 b

Valeurs numériques de la fonction f_{H_b}

C	% DMSO en masse										
	10,8	21,3	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
$2 \cdot 10^{-3}$	11,62	12,00	12,35	12,87	13,61	14,58	15,88	17,48	19,00	20,21	22,0
$3 \cdot 10^{-3}$	11,84	12,17	12,53	13,08	13,81	14,78	16,07	17,71	19,20	20,37	22,16
$5 \cdot 10^{-3}$	12,06	12,39	12,81	13,32	14,03	15,02	16,32	17,89	19,41	20,59	22,39
10^{-2}	12,36	12,68	13,11	13,67	14,38	15,32	16,55	18,15	19,69	20,88	i
$2 \cdot 10^{-2}$	12,64	12,98	13,41	13,97	14,67	15,62	16,87	18,47	19,96	21,17	
$3 \cdot 10^{-2}$	12,82	13,16	13,59	14,13	14,86	15,80	17,03	18,65	20,11	21,34	
$5 \cdot 10^{-2}$	13,02	13,35	13,79	14,34	15,07	16,02	17,23	18,81	20,30	i	
10^{-1}	13,28	13,63	14,07	14,63	15,33	16,32	17,48	19,09	i		
$2 \cdot 10^{-1}$	13,55	13,91	14,34	14,91	15,62	16,58	17,77	i			
$f^{\circ} H_b$	14,38	14,71	15,12	15,67	16,39	17,32	18,60	20,22	21,76	22,90	24,69

i : insoluble



a déjà été déterminée à 25°C par DOUHERET [22] et les valeurs obtenues, désignées par σ° sont en très bon accord avec les nôtres (fig.6). Les courbes obtenues en milieu acide ont le même aspect que celles qui correspondent aux mélanges d'eau et d'alcools. Elles présentent de faibles variations avec la teneur en DMSO et accusent un maximum vers 86 % en masse. Nous pensons que ce changement de pente est en partie lié à une modification dans la solvation du proton, qui serait pour cette composition, également solvaté par les deux co-solvants.

A cet égard, divers travaux ont montré récemment [25-30-31] que l'équilibre d'échange :



se trouve assez bien représenté quelque soit la composition du mélange, par l'expression :

$$\frac{N_{\text{DMSO}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{N_{\text{H}_3\text{O}^+}}{N_{\text{DMSO}, \text{H}^+}} \simeq 2$$

Les variations logarithmiques du rapport $\frac{N_{\text{DMSO}, \text{H}^+}}{N_{\text{H}_3\text{O}^+}}$ (fig. 7) dont

les valeurs numériques sont indiquées dans le tableau 5, justifient notre hypothèse précédente puisque l'égalité

$$N_{\text{DMSO}, \text{H}^+} = N_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

est réalisée pour le mélange titrant 90 % en masse de DMSO (67 % en fraction molaire), voisin du maximum observé :

TABLEAU 5

$\frac{N_{\text{DMSO}, \text{H}^+}}{N_{\text{H}_3\text{O}^+}}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	2	3	5	10
$N_{\text{DMSO}} \%$	16,7	28,7	40	50	66,7	80	85,8	91	95
$m_{\text{DMSO}} \%$	47	63,5	74,5	81	90	94,5	96,5	97,5	98,5

Nous avons également porté sur la figure 7 les régions où le proton est préférentiellement solvaté par l'eau ($N_{H_3O^+} > 5 N_{DMSO, H^+}$) ou par le DMSO ($N_{DMSO, H^+} > 5 N_{H_3O^+}$). Dans le domaine intermédiaire qui correspond aux concentrations comprises entre 64 et 98 % en masse ($29 \% < N < 91 \%$), le DMSO remplace progressivement l'eau au sein de la coquille de solvation du proton. Par conséquent, si nous sommes en assez bon accord avec les résultats de COURTOT et de ses élèves en ce qui concerne la modification progressive de la solvatation du proton, nous pensons, contrairement à ces auteurs, que le domaine d'échange se situe pour des teneurs importantes en diméthylsulfoxyde et qu'il est nécessaire d'utiliser des mélanges très riches en solvant organique ($N > 0,9$) pour que l'on puisse admettre que seul le DMSO solvate le proton.

Les valeurs de f_H , obtenues en milieu basique sont très supérieures à celles obtenues dans d'autres solvants mixtes et notamment dans les mélanges eau-amines [1-33] ou eau-iso-propanol [13]. Elles mettent en évidence les très fortes alcalinités accessibles dans ces mélanges et montrent que l'ouverture du domaine acido-basique, représentée par pK_s , se trouve reportée en quasi-totalité vers les milieux alcalins. Les très grandes basicités des mélanges riches en DMSO sont dues à la diminution de l'activité de l'eau et à l'augmentation de l'activité de l'ion hydroxyle qui, hydraté par plusieurs molécules d'eau en milieu aqueux [34 à 37] se trouve progressivement désolvaté par l'introduction du solvant dipolaire aprotique [38]. Le relargage de la soude dans les milieux riches en DMSO (la solubilité de NaOH dans le diméthylsulfoxyde pur est inférieure à 10^{-4} M [39], ainsi que la solubilité relativement faible des méthoxydes alcalins, traduisent d'ailleurs le faible pouvoir solvant du DMSO vis-à-vis des petits anions HO^- et CH_3O^- à charge très localisée [38]. Sur ce point, l'accélération par ce solvant de nombreuses réactions cinétiques telles que la formation de complexes de Meisenheimer par interaction des ions hydroxyle ou méthoxyde avec divers dérivés dinitrés et trinitrés benzéniques et pyridiniques [40-41] et d'autre part, des réactions d'hydrolyse catalysées par les bases [27-38-42-43-44] confirme la réactivité exceptionnelle des ions OH^- et CH_3O^- ainsi désolvatés.

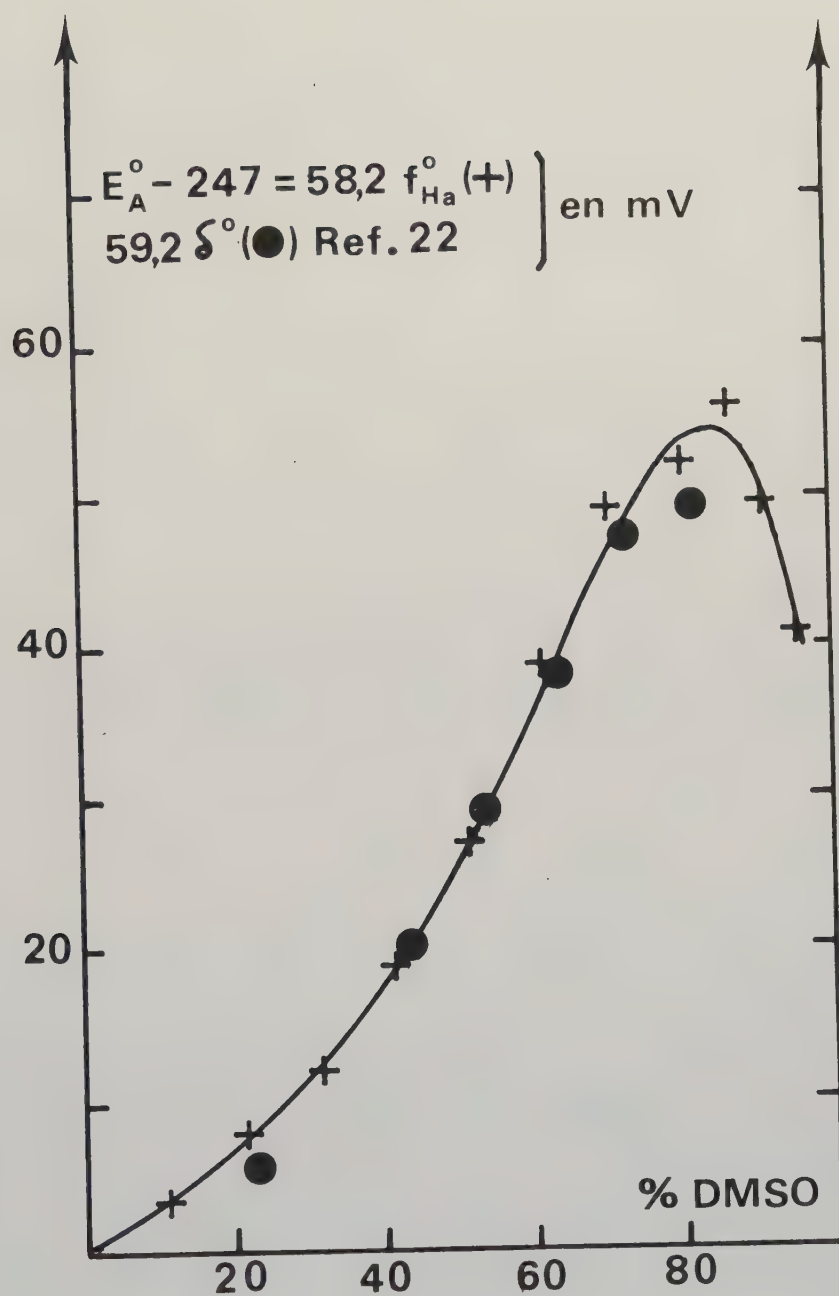


FIG. 6

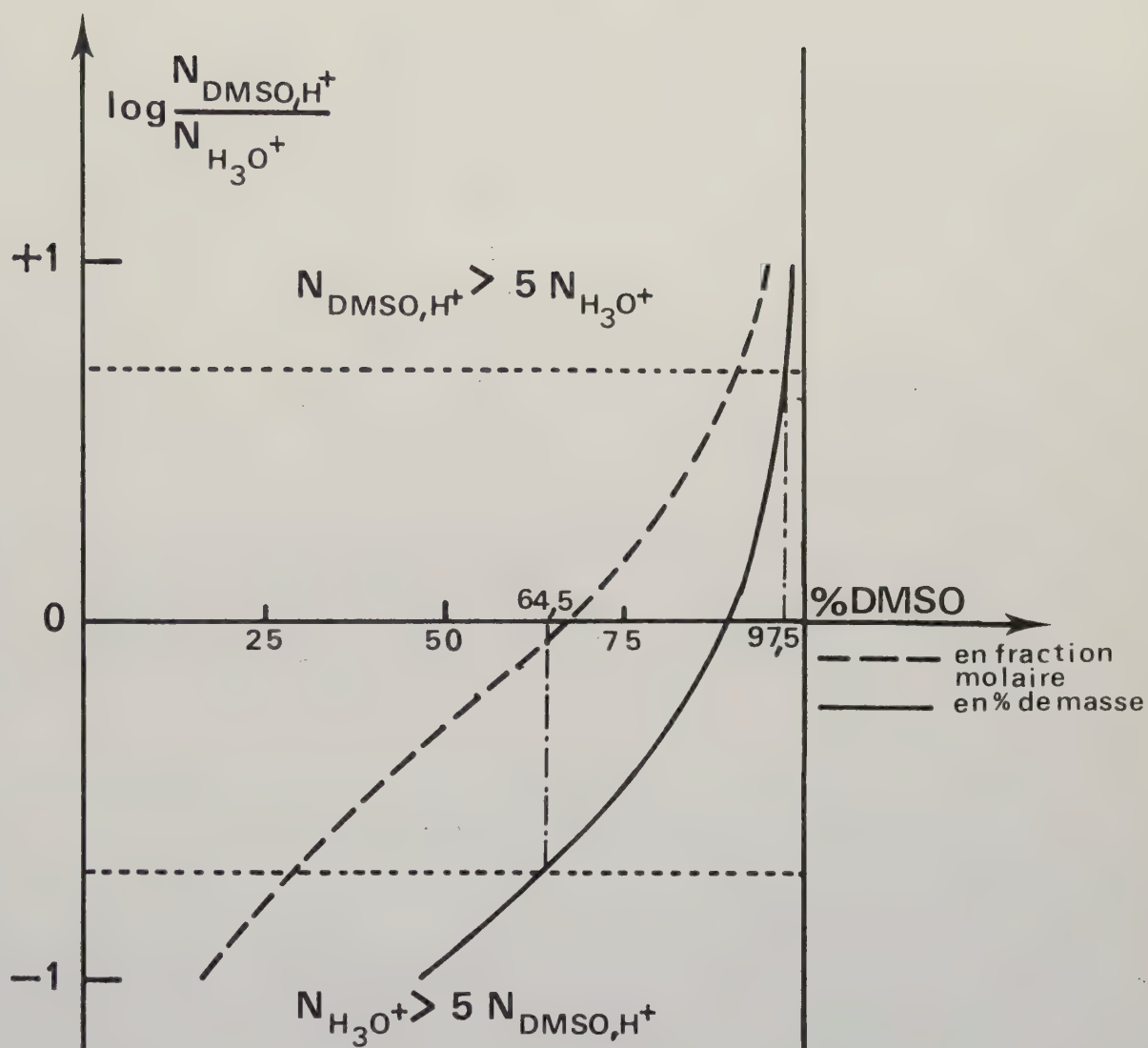


FIG.7

C H A P I T R E I I

PARTIE A : REALISATION DE MELANGES TAMPONS
DANS LES MILIEUX EAU - DMSO

PARTIE B : DETERMINATION DES pK_a^S DES ACIDES
UTILISES POUR LA FABRICATION DES TAMPONS

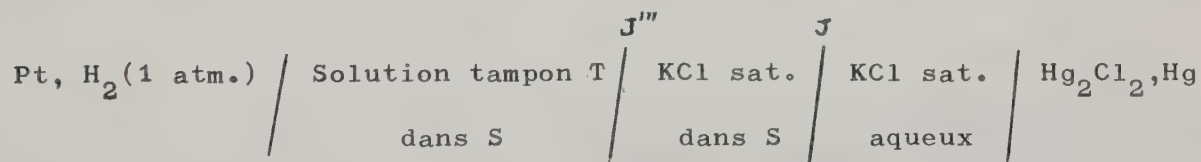
PARTIE A

REALISATION DE MELANGES TAMPONS DANS LES MILIEUX EAU-DMSO

Dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde, la mesure directe des constantes K_b par spectrophotométrie U.V. visible, à l'aide de solutions diluées de soude ne permet de recouvrir qu'un domaine de pS^+ restreint, dont les limites sont représentées par $pK_s - 3$ et $pK_s - 1$. Pour disposer d'une échelle d'acidité plus importante dans chaque solvant mixte, nous avons étudié un grand nombre de solutions tamponnées qui permettent dans chaque mélange, de réaliser des solutions d'alcalinité régulièrement croissantes et de recouper les résultats obtenus en présence de bases fortes.

I- Méthode de mesure :

La détermination expérimentale de l'activité du proton solvaté dans le milieu tamponné T est effectuée au moyen de la pile T :



dont la force électromotrice est directement reliée au pS_T^+ du tampon par l'expression :

$$E_T = E_{\pi^0 \text{ calomel}} - S_{\pi^0}(S^+) + u \cdot pS_T^+ + E_{J'''} + E_J$$

Dans chaque milieu mixte S, l'étalonnage des potentiels s'effectue au moyen des forces électromotrices E_A et E_B des piles précédemment utilisées :

$$E_A = E_{\pi^0 \text{ calomel}} - S_{\pi^0}(S^+) + u \cdot pS_a^+ + S_{E_{J'}} + S_{E_J}$$

$$E_B = E_{\pi^0 \text{ calomel}} - S_{\pi^0}(S^+) + u \cdot pS_b^+ + S_{E_{J''}} + S_{E_J}$$

et pS_T^+ s'obtient à partir des relations suivantes :

$$\begin{aligned} pS_T^+ &= pS_a^+ + \frac{1}{u} (E_T - E_A) + \frac{1}{u} (S_{E_{J'}} - S_{E_{J'''}}) \\ pS_T^+ &= pS_b^+ + \frac{1}{u} (E_T - E_B) + \frac{1}{u} (S_{E_{J''}} - S_{E_{J'''}}) \end{aligned} \quad (16)$$

dans lesquelles les activités du proton solvaté (S_a^+) et (S_b^+) se calculent facilement en utilisant les valeurs numériques des constantes B de DEBYE préalablement déterminées par les extrapolations qui conduisent aux pK_s (tableau 3).

$$pS_a^+ = -\log a + B \sqrt{a}$$

$$pS_b^+ = pK_s + \log b - B \sqrt{b}$$

Afin de réduire au maximum les erreurs dues aux potentiels de jonction, les forces électromotrices E_T , E_A et E_B sont mesurées à la même force ionique 10^{-2} M. Dans ces conditions, on constate que le calcul de pS_T^+ effectué à partir des deux expressions (16) et en ne tenant pas compte des potentiels de jonction, conduit à la même valeur numérique (tableau 7). Ce résultat est très important car il apporte la preuve expérimentale de l'identité des potentiels de jonction $S_{E_{J'}}$, $S_{E_{J''}}$ et $S_{E_{J'''}}$ et justifie par conséquent, la validité des pK_s précédemment déterminés.

II- Choix des solutions tamponnées :

Nous avons indiqué dans le tableau 6 les acides employés pour la réalisation des solutions tamponnées ainsi que les conditions d'utilisation.

En raison du comportement des dérivés trinitrés de la diphénylamine dont la constante d'acidité, contrairement à celle des autres indicateurs, augmente fortement avec la teneur en DMSO, les solutions tamponnées que nous avons étalonnées recouvrent un domaine d'acidité très étendu allant du couple $Cl_2CH-COOH/Cl_2CH-COO^-$ au couple indole/indolate. Les valeurs de pS^+ obtenues sont régulièrement espacées de 0,5 unité environ ; ceci permet de mesurer, dans un mélange donné, le taux d'ionisation des indicateurs dans trois ou quatre tampons et de ce fait, de déterminer avec une bonne précision leurs

TABLEAU 6
Solutions tampon utilisées

N°	Type	Utilisation (*)
	0,01 M TH + 0,01 M TNa	
1	acide dichloracétique	B
2	acide chloracétique	B
3	acide benzoïque	B
4	acide acétique	B
5	cyano-2 phénol	P
6	cyano-4 phénol	B
7	bromo-2 phénol	P
8	chloro-4 phénol	B
9	hydroxy-4 benzoate de sodium	B
10	hydroxy-3 benzoate de sodium	B
11	méthoxy-3 phénol	P
12	méthoxy-4 phénol	I
13	phénol	P
14	thymol	I
15	tertiobutyl-2 phénol	I
16	formyl-3 indole	B
17	benzimidazole	B
18	acétyl-3 indole	P
19	méthyl-2 benzimidazole	B
20	indazole	B
21	cyano-5 indole	C
22	bromo-5 indole	B
23	carbazole	P
24	indole	B
0,03 M TH + 0,01 M TNa (Neutralisation au 1/4) avec les acides n° 1, 2, 3, 5, 7, 8, 16, 20, 22, 24 ces mélanges sont désignés par la lettre a (1a, 2a, 3a, 5a,..)		
0,0033 M TH + 0,01 M TNa (Neutralisation au 3/4) avec les acides n° 1, 2, 4, 13, 17, 20, 22, 24 ces mélanges sont désignés par la lettre b (1b, 2b, 4b, 13b..)		

* Conditions d'utilisation :

La lettre B correspond aux solutions stables et incolores que nous avons retenues pour l'étude des indicateurs colorés.

C: solution stable mais colorée.

P: solution qui se colore progressivement. Les tampons peuvent être encore utilisés quelques jours après leur préparation.

I: solution instable et colorée: Les potentiels ont été relevés immédiatement après la préparation de la solution et doivent être considérés comme indicatifs.

acidités. Pour réaliser de telles conditions, nous avons dû recourir à plusieurs reprises à l'emploi du même couple TH/T^- , utilisé à des taux de neutralisation différents, les proportions choisies correspondant systématiquement au $1/4$, au $1/2$ ou aux $3/4$ de la neutralisation totale.

L'utilisation du phénol et de ses dérivés conduit à des solutions d'alcalinité moyenne dont l'absorption est suffisamment faible dans la partie du spectre utilisée pour l'étude des indicateurs colorés. En revanche, les essais que nous avons effectués pour recouvrir les domaines plus alcalins en faisant appel à des phénols très encombrés tels que le thymol, l'ionol et les mono et ditertio-butylphénols n'ont donné aucun résultat car ces produits, relativement insolubles, subissent une rapide dégradation dans les solutions trop alcalines. Nous avons donc préparé des solutions tampon à partir de l'indole et de ses dérivés. Les solutions obtenues, qui sont incolores et d'une stabilité remarquable, permettent d'obtenir les valeurs de pS^+ intermédiaires entre celles fournies par les tampons précédents et celles qu'on obtient directement à partir des solutions diluées de bases fortes.

Tous les tampons sont utilisés à la même force ionique $0,01 \text{ M}$ à l'exception des solutions 9 et 10 qui, provenant d'acides anioniques correspondent à $0,04 \text{ M}$. Leurs préparations s'effectuent par dilution au dixième d'une solution de réserve $0,1 \text{ M}$, en introduisant la quantité de DMSO nécessaire à l'obtention du pourcentage désiré. La solution mère, réalisée le plus souvent en milieu aqueux, est préparée par simple pesée du tampon TH que l'on salifie ensuite partiellement par la soude afin d'obtenir le taux de neutralisation désiré. Certains mélanges T^- , TH sont néanmoins insolubles dans l'eau à ce titre ; les solutions de réserve ont alors été préparées dans un mélange eau-DMSO (tampons n° 3, 5, 6, 7, 14 à 24). Les acides utilisés sont des produits commerciaux (E.G.A.-Fluka-K and K) qui ont été, soit recristallisés jusqu'à points de fusion constants, soit distillés sous pression réduite.

III- Résultats et discussion :

Le tableau 8 rassemble les valeurs expérimentales de la f.e.m. E_T de la pile T. En outre, le tableau 7, illustre, à titre d'exemple, le calcul complet relatif au couple phénol/phénate utilisé

TABLEAU 7

Etalonnage des solutions tamponnées : phénol/phénate (composé N° 13)

% DMSO en masse	* E _A	pS _a ⁺	13			13 b		
	E _B mV	pS _b ⁺	* E _T	Δ pS ⁺	pS _T ⁺	E _T	Δ pS ⁺	pS _T ⁺
0	366	2,05	829,0	7,96	10,01	855,5	8,41	10,46
	951,5	12,12		2,11	10,01		1,65	10,47
10,8	369,0	2,03	843,5	8,15	10,18	870,0	8,59	10,62
	967,0	12,29		2,12	10,17		1,66	10,62
31,7	379,5	2,04	881,5	8,62	10,66	909,0	9,09	11,13
	1010,5	12,86		2,21	10,65		1,74	11,12
41,4	387,5	2,04	907,0	8,92	10,96	934,5	9,39	11,43
	1043,0	13,28		2,34	10,94		1,86	11,41
51,2	397,0	2,06	939,5	9,32	11,38	967,0	9,78	11,84
	1084,5	13,82		2,49	11,33		2,01	11,81
61,2	409,0	2,06	978,0	9,78	11,84	1007,0	10,27	12,32
	1139,0	14,59		2,76	11,83		2,27	12,32
70,5	417,5	2,07	1027,5	10,47	12,54	1053,0	10,91	12,98
	1211,0	15,71		3,15	12,56		2,71	13,00
80,4	418,5	2,05	1083,0	11,41	13,46	1112,5	11,91	13,96
	1305,0	17,27		3,81	13,46		3,31	13,96
86,4	420,5	2,04	1134,0	12,25	14,29	1162,5	12,74	14,78
	1394,0	18,76		4,47	14,29		3,97	14,79
91,0	413,0	2,01	1172,5	13,04	15,05	1199,0	13,49	15,50
	1463,5	20,05		5,00	15,05		4,53	15,52
95,5	421,5	2,30	1226,0	13,81	16,11	1255,0	14,31	16,61
	1551,5	21,70		5,58	16,12		5,09	16,61

* Mesures réalisées à force ionique 10^{-2} M ($a = b = 10^{-2}$ M) à l'exception du mélange contenant 95,5 % en DMSO ou $\mu = 5.10^{-3}$ M.

avec les taux de neutralisation $1/2$ et $3/4$. Les deux valeurs de pS_T^+ calculées à partir des expressions (16) et pour lesquelles

$$pS_a^+ = 2 + 0,1 B \text{ et } pS_b^+ = pK_s - 2 - 0,1 B$$

sont très cohérentes entre elles puisque les écarts ne dépassent jamais 0,05 unité pH pour tous les acides étudiés, ce qui justifie bien l'hypothèse de l'identité des potentiels de jonction. La moyenne de ces deux valeurs, ainsi calculée pour chaque tampon, est indiquée dans le tableau 8.

Remarque :

Les pS_T^+ relatifs aux tampons 9 et 10, utilisés à $\mu = 4.10^{-2}$ M ont été calculés à partir des mesures de E_A et E_B correspondant à des solutions chlorhydrique et sodique de même force ionique, dont les acidités s'expriment respectivement par :

$$pS_a^+ = 1,40 + 0,2 B$$

$$pS_b^+ = pK_s - 1,40 - 0,2 B$$

Les variations de l'acidité des divers mélanges tampons étudiés sont reproduites sur la figure 8, à l'exception toutefois des acides 12, 14, 15 et 21 qui sont beaucoup trop instables ou trop colorés pour être utilisables en spectrophotométrie. Nous avons porté en pointillés les résultats relatifs aux acides anioniques 9 et 10. Les milieux tamponnés qu'ils engendrent, incolores et très stables, et de force ionique différente à 10^{-2} M, ont été très utiles car ils nous ont notamment permis de vérifier les résultats obtenus à partir des autres couples (voir plus loin).

La figure 8 montre que les tampons sélectionnés offrent dans chaque mélange une succession régulière de pS^+ à l'exception toutefois des milieux riches en eau situés vers $pS^+ = 6$, domaine que nous n'avons pas étudié car il ne correspond pas aux processus d'ionisation que nous voulons étudier.

L'utilisation d'un même couple à des taux de neutralisation différents offre l'avantage de contrôler la cohérence des mesures correspondantes puisque l'écart théorique (égal à 0,48 unité) se retrouve entre les valeurs de $pS_{1/4}^+$, $pS_{1/2}^+$ et $pS_{3/4}^+$ des principaux

TABLEAU 8

Force électromotrice E de la pile T et valeur de pS^+ pour chacun des mélanges tampons étudiés à $t = 20^\circ C$

	% DMSO (en masse)	0	10,8	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
pS^+ NaOH 10^{-3} M		11,15	11,31	11,89	12,30	12,86	13,63	14,76	16,30	17,79	19,06	21,0
pS^+ NaOH 10^{-2} M		12,12	12,29	12,86	13,28	13,82	14,59	15,71	17,27	18,76	20,05	i
1 a	E pS^+							445,5 2,56	486,0 3,21	517,0 3,70	542,0 4,22	577,0 ^(a) 4,98
1	E pS^+						439,0 2,57	473,0 3,03	516,0 3,72	548,0 4,23	573,0 4,76	605,5 ^(a) 5,46
1 b	E pS^+						467,5 3,06	501,0 3,51	544,0 4,21	577,0 4,73	603,0 5,27	634,5 ^(a) 5,96
2 a	E pS^+	393,5 2,53	401,5 2,59	426,5 2,84	443,0 2,99	467,5 3,25	502,5 3,66	544,5 4,26	598,0 5,13	643,0 5,86	676,0 6,53	714,0 ^(a) 7,32
2	E pS^+	418,0 2,95	426,0 3,01	451,0 3,26	469,5 3,45	496,0 3,74	530,0 4,14	572,5 4,74	625,0 5,60	672,5 6,37	706,0 7,04	744,5 ^(a) 7,84
2 b	E pS^+	445,0 3,41	453,0 3,47	478,5 3,74	498,0 3,93	524,0 4,22	558,5 4,63	600,5 5,22	655,0 6,11	700,5 6,85	734,5 7,53	772,0 ^(a) 8,32
3 a	E pS^+	468,5 ^(c) 3,78	473,5 3,82	504,5 4,19	525,5 4,41	554,5 4,74	593,0 5,22	638,0 5,86	693,5 6,77	741,5 7,55	774,5 8,22	810,0 8,98
3	E pS^+	496,5 ^(c) 4,28	501,0 4,30	531,5 4,65	553,0 4,88	580,0 5,19	619,0 5,67	665,5 6,33	723,0 7,28	770,5 8,05	801,0 8,68	836,5 9,44
4	E pS^+	525,5 4,79	533,0 4,85	563,0 5,19	586,0 5,45	612,5 5,74	652,5 6,24	704,5 7,01	767,0 8,03	822,0 8,93	862,5 9,73	915,5 ^(a) 10,78

TABLEAU 8 (suite)

% DMSO (en masse)		0	10,8	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
4b	E pS ⁺	555,5 5,31	564,0 5,38	593,0 5,71	615,5 5,95	642,5 6,26	683,5 6,77	735,0 7,53	798,5 8,57	851,5 9,43	895,0 10,28	942,5 ^(a) 11,24
5a	E pS ⁺	640,0 ^(c) 6,72	645,5 6,78	674,0 7,09	695,5 7,32	719,5 7,57	750,0 7,92	785,0 8,39	824,5 9,01	853,0 9,47	870,5 9,87	889,0 10,33
5	E pS ⁺	665,0 ^(b) 7,17	672,5 7,24	701,5 7,56	722,5 7,79	749,0 8,08	778,5 8,41	815,0 8,90	857,5 9,59	887,5 10,06	909,0 10,52	938,5 11,18
6	E pS ⁺	716,0 ^(c) 8,03	720,0 8,05	740,5 8,24	757,0 8,37	779,5 8,61	807,0 8,89	842,5 9,38	889,0 10,12	926,0 10,72	954,5 11,30	989,0 12,05
7a	E pS ⁺	720,5 ^(c) 8,11	728,5 8,20	762,5 8,61	784,5 8,86	813,5 9,19	846,5 9,58	887,0 10,14	935,0 10,91	969,0 11,46	990,0 11,92	1015,5 12,31
7	E pS ⁺	746,5 ^(b) 8,57	756,5 8,68	792,5 9,12	815,0 9,37	842,5 9,69	876,0 10,08	917,0 10,65	965,5 11,44	1003,0 12,04	1032,5 12,66	1067,5 13,40
8a	E pS ⁺	764,5 8,89	780,5 9,09	811,0 9,45	832,5 9,68	861,0 10,01	894,0 10,39	938,0 11,02	991,5 11,89	1032,0 12,54	1061,5 13,14	1110,5 ^(a) 14,11
8	E pS ⁺	793,0 9,38	808,5 9,57	840,5 9,94	861,5 10,17	890,0 10,50	923,5 10,88	967,5 11,52	1020,5 12,39	1065,5 13,11	1101,0 13,82	1152,0 ^(a) 14,84
9	E pS ⁺		799,0 9,41	839,5 9,90	863,5 10,16	899,0 10,59	933,5 11,14	995,5 11,98	1031,5 13,07	1118,0 14,06	1160,5 14,88	1211,0 15,03
10	E pS ⁺		838,5 10,08	878,0 10,56	905,5 10,88	939,5 11,29	982,5 11,81	1037,5 12,68	1103,5 13,79	1167,0 14,90	1210,5 15,74	1266,5 16,98
11	E pS ⁺	809,0 9,66	823,5 9,83	861,5 10,31	887,0 10,61	919,0 11,00	959,5 11,51	1006,5 12,18	1065,0 13,15	1115,5 13,97	1157,0 14,78	1211,0 ^(a) 15,85

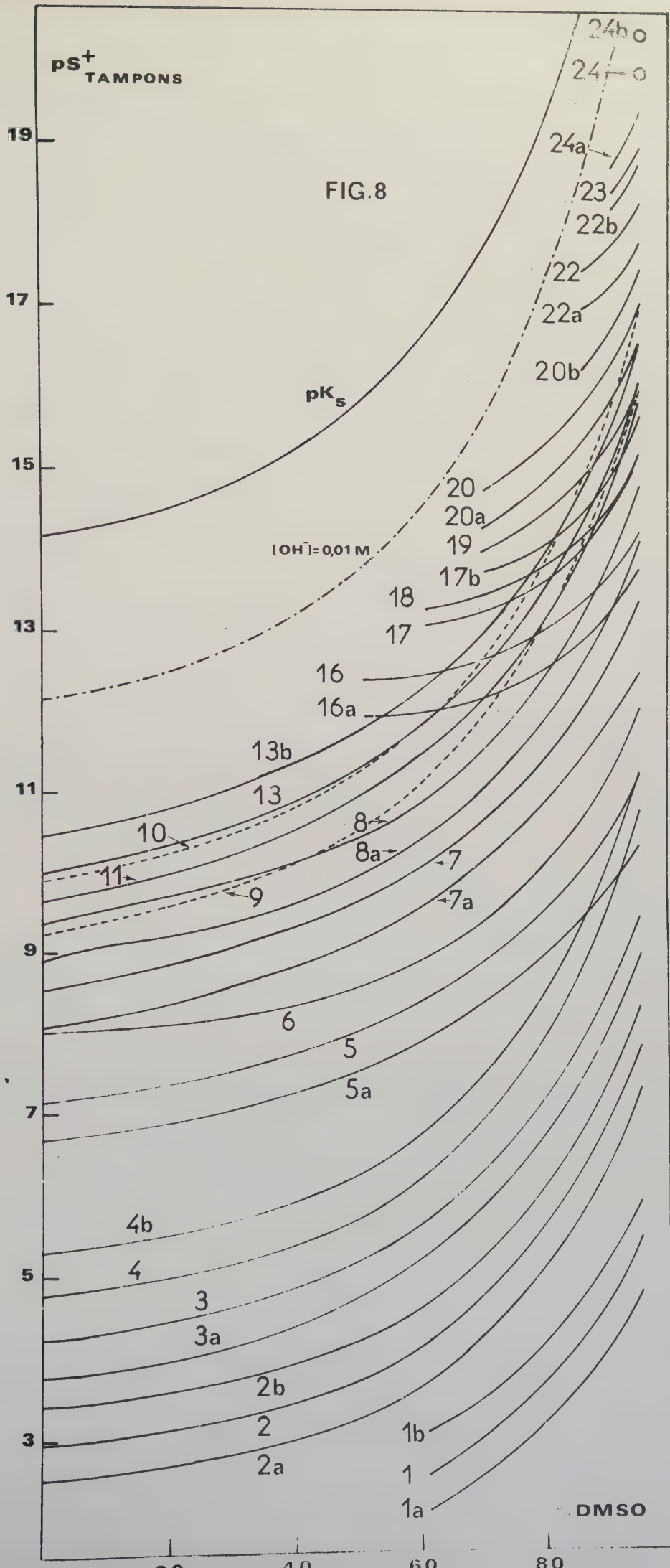
TABLEAU 8 (suite)

% DMSO (en masse)	0	10,8	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,3	91,0	95,5
20a	E pS ⁺						1129,0 14,29	1165,5 14,88	1192,0 15,29	1217,5 15,82	1253,0 16,58
20	E pS ⁺						1155,0 14,74	1193,0 15,35	1220,0 15,76	1245,0 16,29	1281,0 17,07
20b	E pS ⁺								1245,5 16,20	1271,5 16,75	1307,0 17,51
21	E pS ⁺								1230,0 15,94	1243,0 16,26	1259,0 16,68
22a	E pS ⁺								1287,5 16,92	1301,5 17,26	1324,0 17,80
22	E pS ⁺								1315,5 17,41	1329,5 17,74	1353,0 18,30
22b	E pS ⁺									1356,0 18,20	1380,5 18,77
23	E pS ⁺								1345 17,91	1369,0 18,42	1393,0 18,98
24a	E pS ⁺									1387,5 18,74	1417,0 19,38
24	E pS ⁺										1444,5 19,87
24b	E pS ⁺										1470,5 20,33

(a) Tampon réalisé à la force ionique $5.10^{-3}M$. (b) Milieu à 2,0 % de DMSO. (c) Milieu à 5,3 % de DMSO. (i) Insoluble.

TABLEAU 8 (suite)

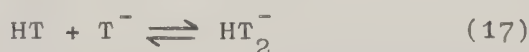
% DMSO (en masse)		0	10,8	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
12	E pS ⁺		856,0 10,39	893,0 10,85	919,0 11,15	954,0 11,60	999,0 12,19	1051,0 12,95	1115,0 14,02	1166,0 14,84	1209,5 15,69	1241,5 16,38
13	E pS ⁺	829,0 10,01	843,5 10,17	881,5 10,66	907,0 10,95	939,5 11,35	978,0 11,84	1027,5 12,55	1083,0 13,46	1134,0 14,29	1172,5 15,05	1226,0 ^(a) 16,11
13b	E pS ⁺	855,5 10,47	870,0 10,62	909,0 11,13	934,5 11,42	967,0 11,82	1007,0 12,32	1053,0 12,99	1112,5 13,96	1162,5 14,78	1199,0 15,51	1255,0 ^(a) 16,61
14	E pS ⁺			927,0 11,44	955,5 11,78	989,5 12,22	1035,5 12,81	1082,0 13,48	1138,0 14,40			
15	E pS ⁺					1032,0 12,94	1078,0 13,54	1123,0 14,19	1176,0 15,05			
16a	E pS ⁺				i	974,5 11,95	989,0 12,01	1006,0 12,18	1030,5 12,56	1050,5 12,85	1066,0 13,22	1090,5 13,79
16	E pS ⁺				i	1001,5 12,42	1015,0 12,46	1034,0 12,66	1058,0 13,03	1077,0 13,31	1093,5 13,69	1116,5 14,24
17	E pS ⁺						1050,5 13,07	1070,0 13,28	1095,0 13,66	1118,0 14,01	1138,0 14,46	1173,0 15,21
17b	E pS ⁺							1096,5 13,73	1123,0 14,14	1143,5 14,46	1163,5 14,90	1199,5 15,77
18	E pS ⁺						1061 13,25	1082 13,49	1103 13,80	1130,0 14,22	1148,0 14,63	1171,0 15,18
19	E pS ⁺							1111,5 14,00	1142,0 14,47	1169,0 14,90	1191,0 15,36	1224,5 16,09



tampons. On remarque ainsi que cette propriété n'est pas vérifiée avec les chloro-4, bromo-2 et cyano-2 phénols (8, 7,5) dans les mélanges comportant plus de 70 % de DMSO ; les écarts deviennent en effet supérieurs à 0,48 unité et augmentent avec la teneur en solvant organique. Pour ces produits, la pente de la courbe de titrage au voisinage de la demi-neutralisation est plus importante que pour les acides simples. Un tel comportement a déjà été observé par VAN DER HEYDE qui montre que les anomalies observées dans les courbes de titrage peuvent être attribuées à des associations acide-anion. Ce phénomène n'est d'ailleurs pas limité aux phénols, puisqu'on le retrouve lors du titrage de l'acide benzoïque dans le DMSO [45-46]. Le mérite revient néanmoins à KOLTHOFF, CHANTOONI et BHOWMIK d'avoir pu mesurer de telles constantes d'association :

$$K_{HT_2}^f = \frac{(HT_2^-)}{(HT)(T^-)}$$

relatives à l'équilibre :



dans le diméthylsulfoxyde anhydre et l'acétonitrile [47]. Si les valeurs mesurées dans le DMSO sont beaucoup plus faibles que dans l'acétonitrile, elles sont loin d'être toujours négligeables ; la valeur $K_{HT_2}^f = 400$ a ainsi été proposée pour le phénol (contre 11 000 dans l'acétonitrile). En présence d'eau, l'association n'est pas aussi forte que dans le DMSO pur et nous n'avons pas observé d'écart significatif avec le comportement d'un acide simple dans le cas du phénol (cf. tableau 8). Par contre, les phénols substitués, précédemment énumérés sont susceptibles de donner des associations plus fortes.

Détermination des constantes d'association :

Si nous désignons par x la concentration de l'anion HT_2^- et par C_1 et C_2 les concentrations respectives de TH et T^- s'il n'y avait pas association, l'expression de la constante $K_{HT_2}^f$, dans laquelle le terme

$$\frac{\gamma_{HT_2^-}}{\gamma_{HT} \cdot \gamma_{T^-}}$$

est voisin de l'unité ($\gamma_{HT_2^-} = \gamma_{T^-} \simeq 10^{-B/\mu}$ et $\gamma_{HT} \simeq 1$) devient :

$$K_{HT_2}^f \simeq \frac{x}{(C_1 - x)(C_2 - x)}$$

Le calcul de K^f nécessite donc la détermination préalable de x , paramètre que nous retrouvons dans l'expression de la constante d'acidité du phénol TH :

$$pK_a \text{ (TH)} = pS_T^+ - \log \frac{C_2 - x}{C_1 - x} + B/\mu \tag{18}$$

liée à l'équilibre d'ionisation :



Dans le cas où le tampon est neutralisé au 1/2 ($C_1 = C_2$), l'association ne modifie ni le rapport $\frac{|T^-|}{|TH|}$ qui reste égal à 1, ni la force ionique, puisqu'il apparaît autant d'ions HT_2^- qu'il disparaît d'ions T^- . Une seule mesure de pS^+ ne peut donc conduire à la constante d'association, mais seulement à la détermination de la constante d'acidité du tampon. Une deuxième mesure de pS^+ correspondant à un taux de neutralisation différent à 1/2 rend alors le système parfaitement défini et le calcul de x à l'aide de la relation (18) conduit à la valeur de $K_{HT_2}^f$. Le tableau 9 présente un exemple de ce calcul relatif aux mélanges à 91 % de DMSO. Nous avons d'ailleurs, contrôlé les constantes K^f obtenues en faisant des mesures complémentaires pour des concentrations en tampon égales à 5.10^{-3} et 2.10^{-2} M.

TABLEAU 9
Détermination des constantes d'acidité et d'association des cyano-2 et bromo-2 phénol dans le mélange contenant 91 % de DMSO ($B = 0,1$).

Tampon	Cyano-2 phénol			Bromo-2 phénol		
Force ionique	5.10^{-3}	10^{-2}	2.10^{-2}	5.10^{-3}	10^{-2}	2.10^{-2}
$E_{1/2}$	912,0	909,0	904,5	1035,0	1032,5	1032,5
$pS_{1/2}^+$	10,56	10,52	10,48	12,68	12,66	12,67
pK_a	10,57	10,53	10,49	12,69	12,67	12,68
$E_{1/4}$	877,0	870,5	862,0	998,0	990,0	982,0
$pS_{1/4}^+$	9,97	9,87	9,73	12,04	11,92	11,80
$10^3 \cdot x$	1,54	4,23	11,35	1,94	5,67	13,76
$K_{HT_2}^f$	33	29	27	49	54	46

Les résultats permettent de vérifier que la dilution influe peu sur le pS^+ des mélanges tampons salifiés au 1/2, ce qui est normal puisque dans ces milieux riches en DMSO les coefficients d'activité sont voisins de l'unité. Lorsque les tampons sont neutralisés au 1/4, l'association est favorisée. Toutefois, comme le calcul fait intervenir des différences qui deviennent très faibles lorsque l'association n'est pas très importante, les valeurs de toutes ces constantes, rassemblées dans le tableau 10, sont seulement indicatives.

TABLEAU 10
Constantes d'association $K_{HT_2}^f \cdot 10^{-1}$

% DMSO	86,4	91,0	95,5
Cyano-2 phénol	1,5	3	8,5
Bromo-2 phénol	1,5	5	10
Chloro-4 phénol	1,5	3,5	8,5

PARTIE B

DETERMINATION DES pK_a^S DES ACIDES 1 A 24
UTILISES POUR LA FABRICATION DES TAMPONS

I- Calcul du pK_a à partir du pS^+ du tampon :

Dans chaque mélange solvant, la constante thermodynamique K_a relative à l'équilibre d'ionisation de l'acide TH ($TH + S \rightleftharpoons T^- + S^+$) se déduit aisément du pS^+ des tampons correspondants (cf. tableau 8) au moyen de la relation :

$$pK_a^{TH} = pS^+ - \log \frac{|T^-|}{|TH|} + B \sqrt{\mu} \quad (19)$$

(les valeurs de B utilisées sont celles que nous avons déterminées au cours de l'extrapolation qui nous a conduit à pK_s).

L'utilisation du même couple TH/ T^- à des taux de neutralisation différents conduit à des valeurs du pK_a très cohérentes*. Les résultats relatifs à l'acide monochloracétique (N° 2) et à l'indazole (N° 20) sont indiqués dans le tableau 11 ; comme on peut le voir, les valeurs du pK_a calculées à partir des $pS_{1/4}^+$, $pS_{1/2}^+$ et $pS_{3/4}^+$ sont pratiquement identiques.

Nous avons rassemblé dans le tableau 12, les constantes d'acidité des acides carboxyliques et des phénols (1 à 15) ; les pK_a relatifs aux indoles (16 à 24), dont le processus d'ionisation est différent, sont réunis dans le tableau 13.

Remarques :

1- Le calcul des pK_a des acides anioniques 9 et 10, qui ont été neutralisés au demi et utilisés à la force ionique 0,04 M s'effectue

* exception faite toutefois des phénols 5, 7, 8 qui donnent lieu à des associations acide-anion et dont les pK_a ont été précédemment déterminés.

TABLEAU 11

% DMSO en masse	0	10,8	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
2a	2,53 2,89 (b)	2,59 2,95 (b)	2,84 3,27 (b)	2,99 3,45 (b)	3,25 3,73 (b)	3,66 4,20 (b)	4,26 4,81	5,13 5,66	5,86 6,38	6,53 7,02	7,32(a) 7,80
2	2,95 2,89 (b)	3,01 2,95 (b)	3,26 3,25 (b)	3,45 3,46 (b)	3,74 3,78 (b)	4,14 4,20	4,74 4,81	5,60 5,65	6,37 6,41	7,04 7,05	7,84(a) 7,84
2b	3,41 2,90 (b)	3,47 2,96 (b)	3,74 3,27 (b)	3,93 3,47 (b)	4,22 3,80	4,63 4,21	5,22 4,81	6,11 5,68	6,85 6,41	7,53 7,05	8,32(a) 7,84
20a							14,29 14,86 (c)	14,88 15,41	15,29 15,81	15,82 16,31	16,58 17,06
20							14,74 14,90 (c)	15,35 15,40	15,76 15,80	16,29 16,30	17,07 17,07
20b									16,20 15,76	16,75 16,28	17,51 17,03

a) tampon réalisé à la force ionique $5 \cdot 10^{-3}$ M

b) calcul effectué en tenant compte de la dissociation propre de TH

c) calcul effectué en tenant compte de la neutralisation incomplète de TH

au moyen de l'expression suivante :

$$pK_a^{TH^-} = pS_{TH}^+ - \log \frac{\gamma_{T^-}}{\gamma_{TH^-}} = pS_{TH}^+ + 0,6 B$$

où la participation du terme groupant les coefficients d'activité est six fois plus importante que dans le cas des acides neutres.

2- Lorsque l'acidité du couple TH/T⁻ devient importante (acides mono et dichloracétiques) nous devons tenir compte de la dissociation propre de l'acide TH qui, en faisant apparaître dans la solution des ions S⁺ et T⁻, à la concentration x , modifie le rapport $\frac{|T^-|}{|TH|}$ et la force ionique.

En désignant par b et c les quantités respectives de soude ($b = 10^{-2}$ M) et d'acide TH utilisées pour fabriquer le tampon, la relation (19) devient :

$$pK_a^{TH} = pS^+ - \log \frac{b+x}{c-b-x} + B \sqrt{b+x} \quad (19')$$

et la valeur de x est calculée à partir de :

$$\log x = - pS^+ + B \sqrt{b+x} \simeq - pS^+ + B \sqrt{b}$$

Nous avons systématiquement effectué cette correction toutes les fois où $pS^+ < 4$ car dans ces conditions, l'abandon de x entraînerait une erreur supérieure à 1 %.

3- On doit également envisager la possibilité d'une neutralisation incomplète de TH ; il reste alors dans le milieu x ions hydroxyles et le pK_a se calcule par :

$$pK_a = pS^+ - \log \frac{b-x}{c-b+x} + B \sqrt{b} \quad (19'')$$

avec $\log x = pS^+ - pK_s + B \sqrt{b}$

Nous avons appliqué cette formule toutes les fois où la proportion d'ions OH⁻ non consommés dépasse 1 %, ce qui correspond à une différence $pK_s - pS^+$ inférieure à 4 unités.

TABLEAU 12

Constantes d'acidité des acides carboxyliques et des phénols à 20°C

N°	% DMSO	0	10,8	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5	100
1	Ac. dichloracétique	1,3 d					2,45 b	3,00 b	3,73 b	4,27 b	4,77	5,46	
2	Ac. chloracétique	2,89 b	2,95 b	3,26b	3,46 b	3,78 b	4,20 b	4,81	5,66	6,40	7,05	7,83	8,9 a
3	Ac. benzoïque	4,24	4,33	4,70	4,92	5,25	5,74	6,40	7,30	8,08	8,69	9,45	10,9 a
4	Ac. acétique	4,79	4,91	5,25	5,50	5,82	6,32	7,08	8,10	8,98	9,77	10,77	12,6 a
5	Cyano-2 phénol	7,18	7,27	7,60	7,83	8,12	8,47	8,96	9,64	10,10	10,53	11,18	
6	Cyano-4 phénol	8,04	8,08	8,28	8,41	8,67	8,95	9,45	10,17	10,76	11,31	12,05	
7	Bromo-2 phénol	8,58	8,71	9,14	9,40	9,74	10,13	10,71	11,47	12,08	12,68	13,40	
8	Chloro-4 phénol	9,42	9,60	9,98	10,21	10,55	10,93	11,58	12,43	13,15	13,83	14,84	16,1 a
9	Hydroxy-4 benzoate de Na	9,32 e	9,60	10,13	10,42	10,93	11,49	12,38	13,37	14,29	14,94	16,03	
10	Hydroxy-3 benzoate de Na	9,98 f	10,27	10,79	11,14	11,63	12,16	13,08	14,09	15,13	15,80	16,98	
11	Méthoxy-3 phénol	9,71	9,86	10,35	10,65	11,05	11,57	12,25	13,20	14,01	14,79	15,85	
12	Méthoxy-4 phénol	10,27	10,42	10,89	11,19	11,65	12,25	13,02	14,07	14,88	15,70	16,38	
13	Phénol	10,05	10,19	10,70	10,99	11,41	11,90	12,60	13,52	14,33	15,05	16,12	16,9 a
14	Thymol			11,51 c	11,85 c	12,28	12,87	13,55	14,45				
15	Tertiobutyl-2 phénol					13,12 c	13,60	14,26	15,10				

a) Constantes déterminées à 25°C dans le DMSO anhydre (Réf. [2])

b) Calcul effectué en tenant compte de la dissociation propre de TH

c) Calcul effectué en tenant compte de la neutralisation incomplète de TH

d) Réf. [55]

e) Réf. [61]

f) Réf. [57]

TAB~~LE~~U 13

Constantes d'acidité des indoles à 20°C

N°	% DMSO	0	10,8	21,3	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
16	Formyl-3 indole	12,53 a	12,55 c	12,54 c	12,46 c	12,46 c	12,50 b	12,53	12,73	13,08	13,37	13,70	14,25
17	Benzimidazole	13,03 a	12,93 c	13,02 c	13,14 c	13,11 c	13,14 c	13,17 b	13,34	13,71	14,03	14,45	15,20
18	Acétyl-3 indole	13,16 a	13,13 c	13,10 c	13,18 c	13,24 c	13,29 c	13,35 b	13,56	13,85	14,26	14,64	15,18
19	Méthyl-2 benzimidazole	13,35 a	13,27 c	13,41 c	13,48 c	13,61 c	13,72 c	13,87 c	14,09 b	14,52	14,94	15,37	16,09
20	Indazole	13,97 a			14,07 c	14,23 c	14,36 c	14,56 c	14,88 b	15,40	15,80	16,30	17,06
21	Cyano-5 indole	15,41 a						15,40 c	15,66 c	15,74 c	15,98	16,27	16,68
22	Bromo-5 indole	16,30 a								17,12 c	17,45 b	17,74	18,29
23	Carbazole									17,69 c	18,07 b	18,50 b	18,98
24	Indole	17,14 a									19,06 c	19,26 b	19,87

a) Valeurs déterminées par YAGIL [39-40] et ramenées à 20°C

b) Calcul effectué en tenant compte de la neutralisation incomplète de TH

c) Mesure de pK_b par action directe de la soude (spectrophotométrie) d'où l'on déduit pK_a .

II- Détermination spectrophotométrique de l'acidité des indoles dans les milieux riches en eau :

Contrairement aux phénols et aux acides carboxyliques qui ont pu être étudiés à l'électrode d'hydrogène dans tous les mélanges solvants, la mobilité du proton aminé des indoles devient insuffisante dans les milieux riches en eau pour y permettre la réalisation de solutions tamponnées. En revanche, la spectrophotométrie classique permet la détermination directe de la constante de basicité K_b relative à l'équilibre : $AH + S^- \rightleftharpoons A^- + S$, en utilisant des solutions diluées de base forte; les constantes d'acidité K_a qui en résultent ($K_a = K_b \cdot K_s$), sont nécessaires au raccordement de nos mesures, effectuées en milieu mixte à l'électrode d'hydrogène avec les pK_a déterminés dans l'eau par YAGIL à l'aide d'une fonction d'acidité [48-49]. L'ionisation de la fonction amine des indoles s'accompagne, en effet, d'une modification de la structure électronique telle que les spectres ultra-violet des formes acide-base sont assez différents pour permettre une mesure spectrophotométrique [48-49].

1°) Principe des mesures :

Si ϵ , ϵ_m et ϵ_i désignent respectivement les coefficients d'absorption du mélange, des espèces moléculaire et ionique à la longueur d'onde λ choisie de telle sorte que la différence $\epsilon_i - \epsilon_m$ soit aussi grande que possible, le rapport $\frac{|A^-|}{|AH|}$ est égal à $\frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i \epsilon}$ si la concentration en indicateur est suffisamment faible pour que la loi de Beer s'applique (ce qui est le cas dans nos milieux).

Dans ces conditions, la constante K_b devient :

$$K_b = \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_i - \epsilon} \cdot \frac{1}{|S^-|} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH} \gamma_{S^-}}$$

et la transformation de cette relation conduit à l'expression classique :

$$\frac{1}{\epsilon - \epsilon_m} = \frac{1}{\epsilon_i - \epsilon_m} \left[1 + \frac{1}{K_b |S^-|} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH} \gamma_{S^-}} \right] \quad (20)$$

Il ressort de cette relation que la constante K_b peut être déterminée à partir des graphes $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_m} = f\left(\frac{1}{b}\right)$, ($b = |S^-|$), dans la mesure où les coefficients d'activité des anions A^- et S^- (essentiellement OH^-) de structure et de grosseur différentes sont identiques ; le coefficient d'activité de AH , particule non chargée, est par convention égal à 1 en solution infiniment diluée, et il varie très peu avec μ . Cette égalité conditionne en effet la linéarité des graphes $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_m} = f\left(\frac{1}{b}\right)$ dont la pente conduit aisément aux constantes K_b et K_a liées par la relation $pK_a = pK_b + pK_s$. Néanmoins, la rapide carbonatation des solutions très diluées de bases fortes d'une part et le début de courbure des tracés précédents d'autre part, limitent le domaine d'application de ce procédé de détermination qui reste d'ailleurs approximativement le même dans les divers solvants : $-1 < pK_b < -3$.

Cette méthode d'investigation, utilisée avec succès dans d'autres milieux [13,50] est également très efficace dans les mélanges eau-DMSO où les tracés $\frac{1}{d-d_m} = f\left(\frac{1}{b}\right)$ sont linéaires (fig. 9,18). En outre, contrairement à d'autres procédés, la connaissance du coefficient d'absorption de l'ion dont la mesure directe est le plus souvent impossible dans les milieux les plus riches en eau, n'est pas exigée et l'ordonnée à l'origine de ces droites conduit au coefficient ϵ_i . Les faibles valeurs de $\frac{1}{\epsilon_i - \epsilon_m}$ ainsi extrapolées entraînent néanmoins une incertitude sur les ϵ_i qui peut devenir assez grande.

2°) Résultats expérimentaux :

a) Formyl-3 indole : (N° 16)

L'étude spectrophotométrique de cet indicateur a été réalisée dans les milieux dont la teneur en DMSO est inférieure ou égale à 41,4 % en masse. Dans ce dernier mélange, la molécule absorbe à 300 $m\mu$ ($\epsilon_m = 12\ 600$) et l'ionisation se caractérise par l'apparition d'un point isobestique à 309 $m\mu$ ($\epsilon = 10\ 000$) et d'un maximum à 325 $m\mu$ ($\epsilon_i = 19\ 500$). Ces données sont analogues à celles rapportées dans l'eau par YAGIL [49] de sorte que l'introduction de 40 % de DMSO ne semble pas modifier les caractéristiques spectrales de cet équilibre acide-base. Les mesures sont faites au maximum de l'ion (325 $m\mu$) où la faible absorption de la molécule a été soigneusement déterminée dans chaque mélange. Les résultats obtenus

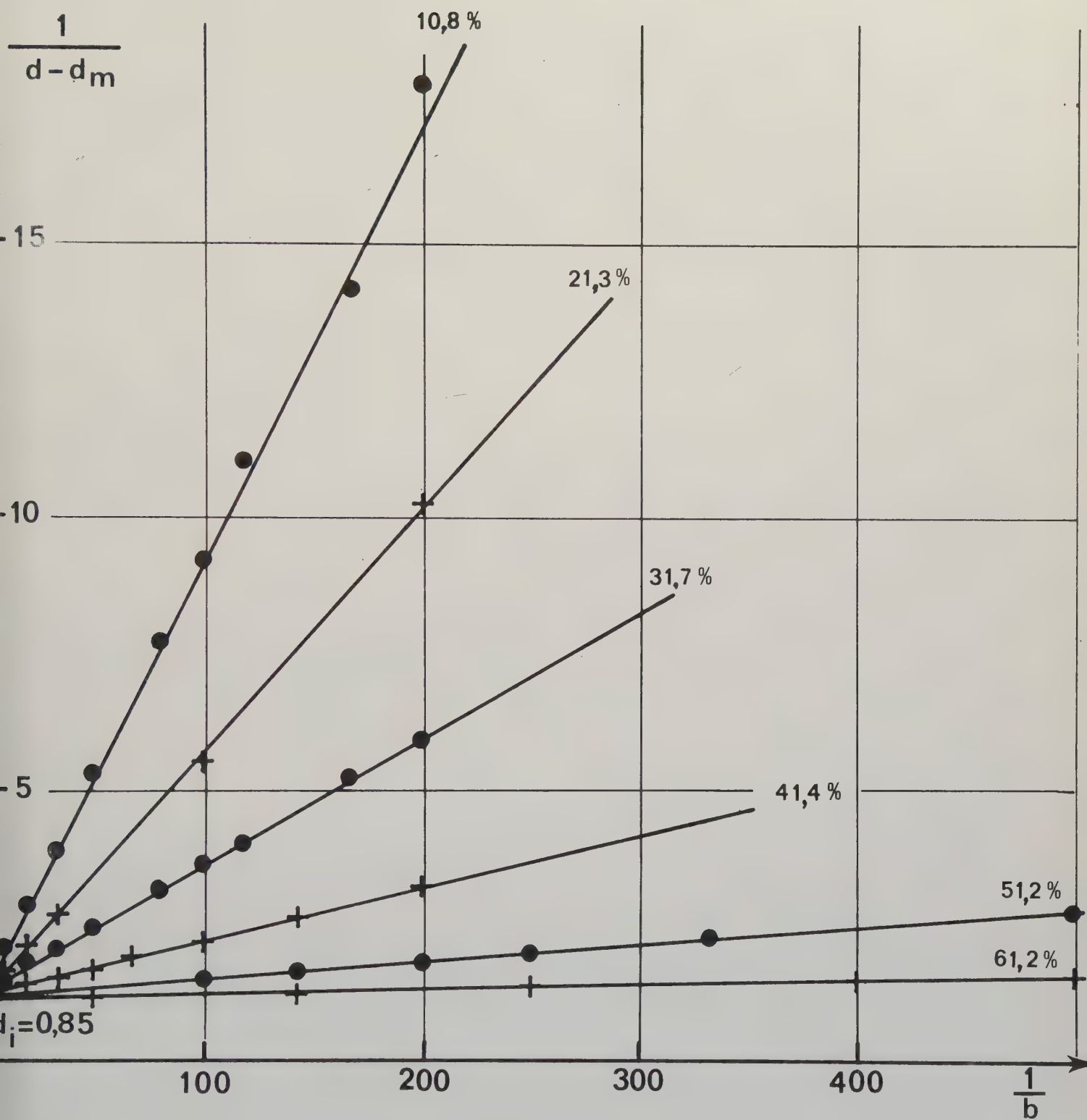


FIG. 9
 Ionisation de l'acétyl-3 indole ($\lambda = 330 \text{ m}\mu$)
 (en présence de soude)

à partir d'une concentration d'indicateur égale à $4,97 \cdot 10^{-5}$ M/l sont réunis dans le tableau 14.

TABLEAU 14

% DMSO		10,8		21,3		31,7		41,4	
b	$\frac{1}{b}$	d	$\frac{1}{d-dm}$	d	$\frac{1}{d-dm}$	d	$\frac{1}{d-dm}$	d	$\frac{1}{d-dm}$
0		0,135		0,119		0,105		0,092	
10^{-3}	1 000					0,285	5,55	0,432	2,94
2	500			0,268	6,70	0,425	3,13	0,610	1,93
3	333	0,255	8,33	0,350	4,33	0,530	2,35	0,690	1,67
5	200	0,332	5,07	0,450	3,02	0,640	1,87	0,800	1,41
6	167	0,365	4,35	0,485	2,73	0,665	1,78	0,820	1,37
10^{-2}	100	0,480	2,90	0,625	1,97	0,755	1,54	0,870	1,28
5	20	0,780	1,55	0,870	1,33	0,910	1,24	0,930	1,19
10^{-1}	10	0,860	1,38	0,900	1,28	0,930	1,21	0,940	1,18
$pK_b ; pK_a$		- 1,77; 12,55		- 2,03; 12,54		- 2,44; 12,46		- 2,86; 12,46	

Les droites $\frac{1}{\epsilon_i - \epsilon_m} = f\left(\frac{1}{b}\right)$ convergent vers la même ordonnée à l'origine qui correspond à $\epsilon_i \simeq 19\,500$.

b) Acétyl-3 indole : (N° 18)

Comme pour le composé précédent, l'introduction de diméthylsulfoxyde ne perturbe guère les caractéristiques spectrales obtenues en milieu aqueux. Le faisceau de spectres que nous avons enregistrés dans le mélange à 21,3 % présentent trois points isobestiques situés à $253\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 9\,100$), $280\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7\,900$) et $310\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 9\,250$). L'absorption de l'ion est maximum à $265\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17\,000$) et à $327\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18\,500$) alors que celle de la molécule se situe à $296\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11\,800$). Les mesures qui correspondent à une concentration en indicateur égale à $4,7 \cdot 10^{-5}$ ont été effectuées à 270 et $330\text{ m}\mu$ et les tableaux 15 a, b, d, d, e, f rendent compte de nos résultats.

TABLEAU 15 a

Milieu 10,8 %

$$d_m^{330} = 0,041$$

$$d_m^{270} = 0,258$$

b	$\frac{1}{b}$	d^{330}	$(d^{330}-0,041)^{-1}$	d^{270}	$(d^{270}-0,258)^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	200	0,097	17,85	0,287	34,5
6	167	0,112	14,10	0,295	25,6
8,5	118	0,132	11,0	0,305	21,3
10^{-2}	100	0,150	9,17	0,315	17,55
1,25	80	0,172	7,63	0,32	16,1
2	50	0,232	5,23	0,355	10,3
3	33	0,303	3,82	0,397	7,2
5	20	0,394	2,83	0,438	5,55
10^{-1}	10	0,527	2,06	0,504	4,07
$5 \cdot 10^{-1}$	2	0,76	1,39	0,638	2,63
$pK_b ; pK_a$		- 1,20 ; 13,12		- 1,17 ; 13,15	

TABLEAU 15 b

Milieu 21,3 %

$$d_m^{330} = 0,030$$

$$d_m^{270} = 0,245$$

b	$\frac{1}{b}$	d^{330}	$(d^{330}-0,03)^{-1}$	d^{270}	$(d^{270}-0,245)^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	200	0,128	10,2	0,300	18,2
10^{-2}	100	0,212	5,5	0,353	9,25
3	33	0,400	2,7	0,457	4,72
5	20	0,497	2,14	0,497	3,97
7	14,3	0,568	1,86	0,536	3,43
10^{-1}	10	0,616	1,70	0,557	3,21
2	5	0,705	1,48	0,610	2,74
5	2	0,785	1,32	0,662	2,40
$pK_b ; pK_a$		- 1,47 ; 13,10		- 1,52 ; 13,05	

TABLEAU 15 c

Milieu 31,7 %

$$d_m^{330} = 0,033$$

$$d_m^{270} = 0,262$$

b	$\frac{1}{b}$	d^{330}	$(d^{330} - 0,033)^{-1}$	d^{270}	$(d^{270} - 0,262)^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	200	0,202	5,92	0,355	10,75
6	167	0,223	5,26	0,365	9,70
8,5	118	0,284	3,98	0,398	7,35
10^{-2}	100	0,308	3,64	0,407	6,90
1,25	80	0,347	3,18	0,428	6,02
2	50	0,443	2,44	0,480	4,58
3	33	0,526	2,07	0,526	3,79
5	20	0,580	1,83	0,617	2,81
10^{-1}	10	0,710	1,48	0,630	2,72
$5 \cdot 10^{-1}$	2	0,818	1,27	0,692	2,33
pK_b ; pK_a		- 1,73 ; 13,17		- 1,71 ; 13,19	

TABLEAU 15 d

Milieu 41,4 %

$$d_m^{330} = 0,020$$

$$d_m^{270} = 0,257$$

b	$\frac{1}{b}$	d^{330}	$(d^{330} - 0,02)^{-1}$	d^{270}	$(d^{270} - 0,257)^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	200	0,333	3,19	0,428	5,85
7	143	0,400	2,63	0,463	4,85
10^{-2}	100	0,484	2,15	0,513	3,90
1,5	67	0,546	1,90	0,532	3,63
2	50	0,611	1,69	0,585	3,05
3	33	0,663	1,55	0,612	2,82
5	20	0,733	1,44	0,658	2,50
10^{-1}	10	0,775	1,32	0,670	2,42
2	5	0,810	1,23	0,700	2,25
5	2	0,827	1,21	0,716	2,18
pK_b ; pK_a		- 2,09 ; 13,23		- 2,07 ; 13,25	

TABLEAU 15 e

Milieu 51,2 %

$$d_m^{330} = 0,017$$

$$d_m^{270} = 0,264$$

b	$\frac{1}{b}$	d^{330}	$(d^{330}-0,017)^{-1}$	d^{270}	$(d^{270}-0,264)^{-1}$
10^{-3}	1 000	0,230	4,70	0,385	8,25
1,3	770	0,292	3,64	0,424	6,25
2	500	0,377	2,78	0,468	4,90
3	333	0,455	2,28	0,514	4,0
4	250	0,520	1,98	0,553	3,46
5	200	0,570	1,81	0,580	3,16
7	143	0,620	1,65	0,605	2,93
10^{-2}	100	0,672	1,52	0,640	2,66
2	50	0,747	1,37	0,680	2,41
$pK_b ; pK_a$		- 2,58 ; 13,30		- 2,60 ; 13,28	

TABLEAU 15 f

Milieu 61,2 %

$$d_m^{330} = 0,014$$

$$d_m^{270} = 0,272$$

b	$\frac{1}{b}$	d^{330}	$(d^{330}-0,014)^{-1}$	d^{270}	$(d^{270}-0,272)^{-1}$
$1,1 \cdot 10^{-3}$	935*	0,530	1,94	0,575	3,30
1,3	790*	0,590	1,73	0,617	2,90
1,6	625	0,620	1,65	0,630	2,79
2	500	0,670	1,52	0,663	2,56
2,5	400	0,695	1,47	0,673	2,49
4	250	0,742	1,37	0,700	2,33
7	143	0,790	1,29	0,730	2,18
$2 \cdot 10^{-2}$	50	0,815	1,25	0,745	2,11
$pK_b ; pK_a$		- 3,26 ; 13,39		- 3,27 ; 13,38	

* valeur tenant compte de la soude consommée.

La figure 9 illustre la parfaite linéarité des graphes en plus, la cohérence des constantes déterminées aux deux longueurs d'onde de mesure est excellente.

c) Benzimidazole : (N° 17)

Le maximum de l'ion que nous trouvons à 285 m μ ($\epsilon_m = 7\,000$) dans le mélange à 51,2 % a été choisi pour effectuer les mesures puisqu'à cette longueur d'onde, l'absorption moléculaire, caractérisée par deux maximums : $\lambda_m = 272\text{ m}\mu$ ($\epsilon_m = 5\,800$) et $\lambda_m = 279\text{ m}\mu$ ($\epsilon_m = 5\,650$), est faible (tableaux 16a, b, c); $c = 1,04 \cdot 10^{-4}$ M/l.

TABLEAU 16 a

Milieu 10,8 % $d_m = 0,009$

b	$\frac{1}{b}$	d	$(d-0,009)^{-1}$
$3 \cdot 10^{-3}$	333	0,052	23,2
5	200	0,065	17,85
6	167	0,069	16,70
10^{-2}	100	0,110	9,90
2,5	40	0,200	5,23
5	20	0,290	3,56
8	12,5	0,346	2,97
10^{-1}	10	0,365	2,81
2,5	4	0,433	2,36
5	2	0,475	2,15
$pK_b = -1,39$		$pK_a = 12,93$	

TABLEAU 16 b

Milieu 21,3 % $d_m = 0,011$

b	$\frac{1}{b}$	d	$(d-0,011)^{-1}$
$2 \cdot 10^{-3}$	500	0,060	20,40
3	333	0,070	16,95
5	200	0,114	9,70
6	167	0,120	9,17
10^{-2}	100	0,180	5,91
2,5	40	0,297	3,50
5	20	0,395	2,60
10^{-1}	10	0,470	2,18
$pK_b = -1,55$		$pK_a = 13,02$	

TABLEAU 16 c

% DMSO ; d_m^{285}		31,7 ; $d_m = 0,025$		41,4 ; $d_m = 0,029$		51,2 ; $d_m = 0,025$	
b	$\frac{1}{b}$	d	$(d-0,025)^{-1}$	d	$(d-0,029)^{-1}$	d	$(d-0,025)^{-1}$
10^{-3}	1 000	0,064	25,6	0,117	11,35	0,227	4,95
1,25	800	0,073	20,85	0,135	9,45	0,295	3,70
2	500	0,097	13,9	0,197	5,95	0,382	2,80
3	333	0,132	9,35	0,260	4,32	0,456	2,32
5	200	0,185	6,25	0,335	3,27	0,525	2,00
6	167	0,217	5,20	0,370	2,93	0,545	1,92
10^{-2}	100	0,289	3,79	0,445	2,40	0,610	1,71
5	20	0,500	2,10	0,600	1,75	0,668	1,555
$pK_b ; pK_a$		- 1,76 ; 13,14		- 2,21 ; 13,11		- 2,74 ; 13,14	

Pour cet indicateur, notons que le coefficient d'absorption ionique, déterminé à la longueur d'onde de mesure par extrapolation des droites $\frac{1}{d-d_m} = f\left(\frac{1}{b}\right)$ augmente avec la teneur du mélange en diméthylsulfoxyde.

% DMSO	10,8	21,3	31,7	41,2	51,2
ϵ_i^{285}	4 900	6 000	6 600	6 700	7 000

d) Méthyl-2 benzimidazole : (N° 19)

Le comportement de cet acide est voisin de son homologue non méthylé et la figure 10 met en évidence la déformation du spectre ionique avec le changement de milieu. Le maximum de l'ion situé à 278 m μ dans l'eau ($\epsilon_i = 7\,170$) se déplace à 285 m μ ($\epsilon_i = 8\,500$) dans le mélange contenant 80,4 % de DMSO et simultanément, nous constatons la disparition du deuxième maximum observé à 284 m μ ($\epsilon_i = 6\,300$) en milieu aqueux.

La longueur d'onde $\lambda = 286$ m μ a finalement été retenue pour effectuer les mesures ($c = 1,52 \cdot 10^{-4}$) qui sont présentées dans les tableaux 17 a, b.

TABLEAU 17 a

% DMSO ; d_m^{286}		0 ; $d_m = 0,023$		10,8 ; $d_m = 0,024$		21,3 ; $d_m = 0,035$	
b	$\frac{1}{b}$	d	$(d-0,023)^{-1}$	d	$(d-0,024)^{-1}$	d	$(d-0,035)^{-1}$
5.10 ⁻³	200			0,072	20,8	0,097	16,1
6	167			0,078	18,5	0,113	12,8
8,5	118			0,097	13,7	0,142	9,35
10 ⁻²	100	0,073	20	0,108	11,9	0,155	8,34
1,25	80	0,088	15,4	0,124	10	0,185	6,67
2	50	0,123	10	0,177	8,67	0,252	4,61
3	33	0,162	7,2	0,227	4,92	0,330	3,39
5	20	0,236	4,7	0,315	3,44	0,442	2,46
10 ⁻¹	10	0,352	3,04	0,464	2,27	0,600	1,77
5	2	0,637	1,63	0,76	1,36	0,888	1,17
pK _b ; pK _a		- 0,85 ; 13,32		- 1,05 ; 13,27		- 1,16 ; 13,41	

FIG. 10

Influence du DMSO sur le spectre
du méthyl-2 benzimidazolate

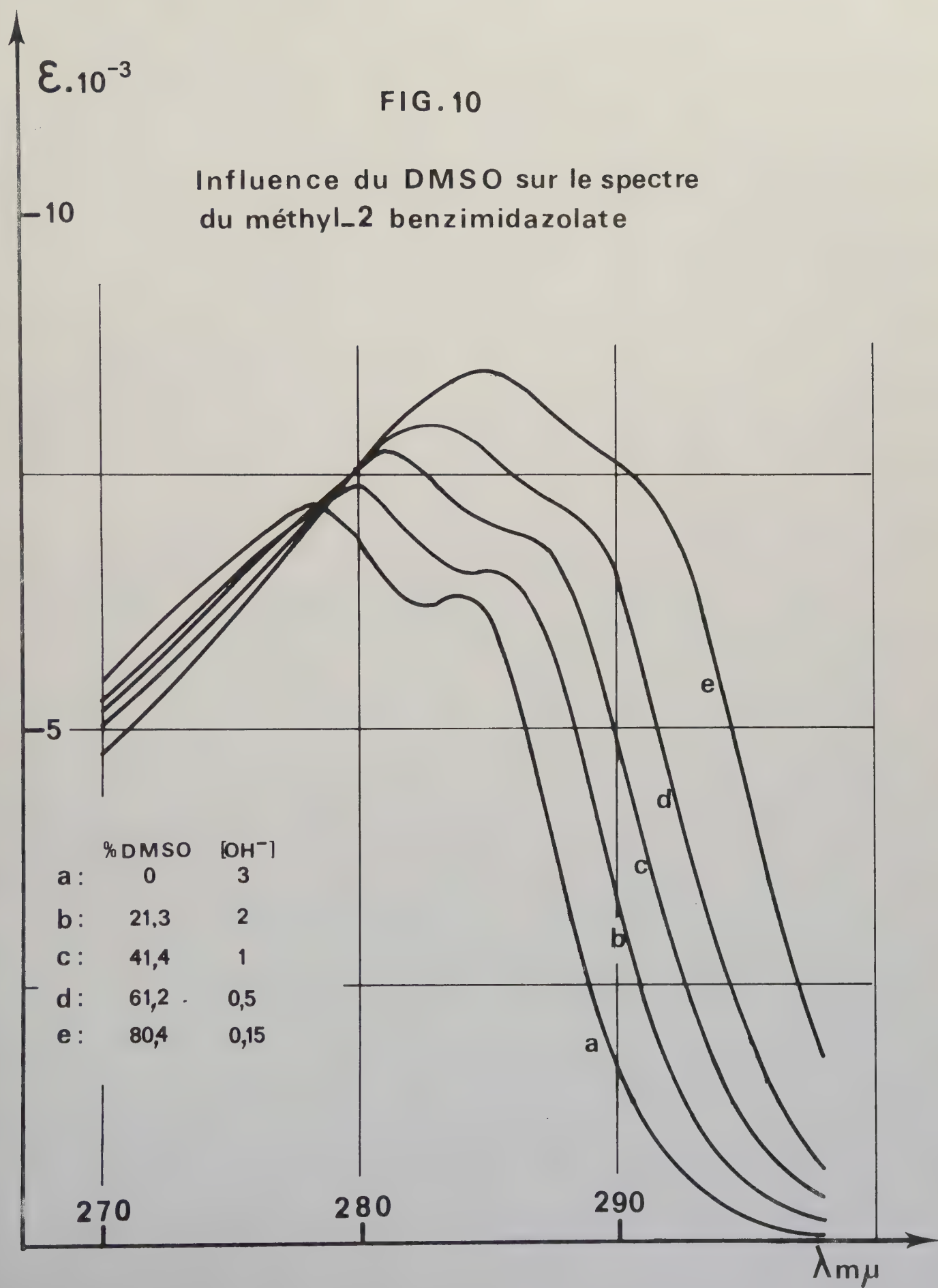


TABLEAU 17 b

% DMSO ; d_m^{286}		31,7 ; $d_m=0,042$		41,4 ; $d_m=0,046$		61,2 ; $d_m=0,057$ $c=1,22 \cdot 10^{-4}$	
b	$\frac{1}{b}$	d	$(d-0,042)^{-1}$	d	$(d-0,046)^{-1}$	d	$(d-0,057)^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	200	0,154	8,93	0,247	4,97	0,700	1,554
6	167	0,176	7,47	0,286	4,17	0,736	1,472
8,5	118	0,230	5,32	0,357	3,22	0,772	1,398
10^{-2}	100	0,247	4,88	0,390	2,91	0,800	1,345
1,25	80	0,287	4,08	0,452	2,47	0,822	1,307
2	50	0,390	2,87	0,570	1,92	0,848	1,264
3	33	0,473	2,32	0,674	1,59	0,88	1,215
5	20	0,602	1,78	0,790	1,34	0,895	1,193
10^{-1}	10	0,762	1,39	0,903	1,17	0,903	1,182
2	5	0,864	1,21	0,970	1,08	0,91	1,172
pK_b ; pK_a		- 1,42 ; 13,48		- 1,71 ; 13,61		- 2,78 ; 13,87	

Nous avons mesuré le pK_a de cet indicateur en milieu aqueux dans le but de raccorder les déterminations d'acidité effectuées dans l'eau à 25°C par YAGIL [49] avec les résultats que nous obtenons à 20°C dans les milieux riches en eau. A cet égard, nous constatons qu'une élévation de température de 5°C entraîne une diminution du $pK_a^{H_2O}$ de 0,14 unité, variation approximativement égale à celle du produit d'autoprotolyse de l'eau ($\Delta pK_{w25}^{20} = 0,17$). Ce résultat indique que la constante K_b , relative à l'ionisation de ces indoles, est approximativement invariante dans ce domaine restreint de température, et nous avons donc utilisé les pK_a déterminés par YAGIL dans l'eau en les majorant de 0,17 unité.

e) Indazole : (N° 20)

Les caractéristiques spectrales relevées dans le mélange contenant 51,2 % de DMSO diffèrent quelque peu des résultats obtenus dans l'eau [49] : l'absorption de l'ion présente deux maximums rapprochés d'égale intensité axés sur 300 m μ ($\epsilon_i = 4\,450$) alors que l'espèce moléculaire absorbe principalement à 251, 284, 296 m μ ($\epsilon_m = 4\,280, 4\,420$ et 3 620) avec un dédoublement des deux premiers maximums. Nous notons en outre trois points isobestiques situés à

265 $m\mu$ ($\epsilon_{iso} = 2\,470$), 273 $m\mu$ ($\epsilon_{iso} = 2\,800$) et 292 $m\mu$ ($\epsilon_{iso} = 3\,600$).
Les tableaux 18 a et b, réunissent les mesures effectuées à 310 $m\mu$,
longueur d'onde où la molécule est transparente ($c = 2,27 \cdot 10^{-4}$ M/l).

TABLEAU 18 a

% DMSO ; d_m		31,7 ; $d_m = 0,007$		41,4 ; $d_m = 0,007$	
b	$\frac{1}{b}$	d	$(d-0,007)^{-1}$	d	$(d-0,007)^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	167			0,069	16,1
8,5	118	0,052	22,2	0,094	11,5
10^{-2}	100	0,060	18,9	0,102	10,5
1,25	80	0,073	15,1	0,128	8,25
2	50	0,103	10,4	0,187	5,55
3	33	0,144	7,3	0,255	4,03
5	20	0,219	4,72	0,357	2,86
10^{-1}	10	0,343	2,97	0,516	1,96
5	2	0,675	1,49	0,794	1,27
pK_b ; pK_a		- 0,83 ; 14,07		- 1,09 ; 14,23	

TABLEAU 18 b

% DMSO ; d_m		51,2 ; $d_m = 0,009$		61,2 ; $d_m = 0,008$		70,5 ; $d_m = 0,009$	
b	$\frac{1}{b}$	d	$(d-0,009)^{-1}$	d	$(d-0,008)^{-1}$	d	$(d-0,009)^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	200	0,151	7,05	0,355	2,88	0,75	1,35
6	167	0,162	6,53	0,405	2,52	0,788	1,28
8,5	118	0,220	4,73	0,495	2,05	0,830	1,22
10^{-2}	100	0,240	4,33	0,533	1,90	0,843	1,20
1,25	80	0,278	3,72	0,580	1,75	0,855	1,18
2	50	0,396	2,58	0,690	1,46	0,905	1,11
3	33	0,485	2,10	0,765	1,32	0,91	1,11
5	20	0,592	1,71	0,825	1,22	0,922	1,09
10^{-1}	10	0,72	1,41	0,895	1,13	0,929	1,09
2	5	0,833	1,21	0,915	1,1	0,949	1,06
pK_b ; pK_a		- 1,52 ; 14,36		- 2,09 ; 14,56		- 2,91 ; 14,87	

L'acidité de ce composé n'est pas suffisante pour permettre la détermination des constantes thermodynamiques dans les mélanges contenant moins de 30 % de DMSO. Le nombre de milieux où l'acidité des indicateurs est accessible diminue d'ailleurs au fur et à mesure de la décroissance de l'acidité des produits 21 à 24.

f) Cyano-5 indole : (N° 21)

L'augmentation de la teneur en DMSO provoque un effet hyperchrome tant sur la molécule que sur l'ion. Les absorptions maximums relevées dans le milieu à 80, 4 % de solvant organique sont caractérisées par : $\lambda_m = 278 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_m = 4\,900$), $\lambda_i = 300 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_i = 5\,900$) et les formes acide-base sont en équilibre à $\lambda_{iso} = 287 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{iso} = 4\,400$) ($c = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$).

TABLEAU 19 a

% DMSO ; d_m		61,2 ; $d_m^{310} = 0,015$		70,5 ; $d_m^{300} = 0,308$	
b	$\frac{1}{b}$	d^{310}	$(d^{310} - 0,015)^{-1}$	d^{300}	$(d^{300} - 0,308)^{-1}$
10^{-3}	1 000			0,357	20,4
2,5	400			0,434	7,94
5	200	0,196	24,4	0,502	5,15
7,5	133	0,215	16,7	0,560	3,97
10^{-2}	100	0,230	13,3	0,598	3,45
2,5	40	0,303	6,75	0,700	2,55
5	20	0,391	4,24	0,743	2,30
7,5	13	0,440	3,51	0,760	2,22
10^{-1}	10	0,475	3,12	0,782	2,11
pK_b ; pK_a		- 1,25 ; 15,40		- 2,12 ; 15,66	

TABLEAU 19 b

Milieu : 80,4 % $d_m^{300} = 0,320$

b	$\frac{1}{b}$	d^{300}	$(d^{300} - 0,32)^{-1}$
10^{-3}	1 000	0,725	2,47
2	500	0,770	2,22
4	250	0,795	2,10
6	167	0,81	2,04
10^{-2}	100	0,815	2,02
pK_b ; pK_a		- 3,6 ; 15,74	

Bien qu'elles soient moins précises que les précédentes, les mesures effectuées dans le milieu contenant 80 % de DMSO conduisent à une constante compatible avec les résultats obtenus à l'électrode d'hydrogène.

g) Bromo-5 indole : (N° 22)

L'augmentation très rapide de l'alcalinité des solutions sodiques qui deviennent nécessairement de plus en plus riches en diméthylsulfoxyde, ne permet cependant l'étude de ce composé que dans un seul mélange ; il en sera d'ailleurs de même pour l'indole et le carbazole.

Les spectres ioniques et moléculaires, enregistrés dans le milieu étudié contenant 80,4 % de DMSO n'ont pas les mêmes caractéristiques qu'en milieu aqueux [49] : les absorptions maximums se situent respectivement à $\lambda_m = 288 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_m = 5\,970$) pour la molécule et à $\lambda_i = 297 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_i = 4\,500$) pour l'ion ; le point isobestique se trouve à $\lambda_{iso} = 295 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{iso} = 4\,400$). Les mesures sont effectuées avec une concentration d'indicateur égale à $1,76 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$ à $310 \text{ m}\mu$, longueur d'onde où l'espèce neutre absorbe peu ($\epsilon_m^{310} = 270$) ; elles conduisent à $\text{pK}_b = -2,20$ et $\text{pK}_a = 17,12$.

TABLEAU 20

Milieu 80,4 %

$$d_m^{310} = 0,048$$

b	$\frac{1}{b}$	d^{310}	$(d^{310} - 0,048)^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	200	0,318	3,71
6	167	0,342	3,40
8	125	0,363	3,18
10^{-2}	100	0,420	2,69
2,5	40	0,525	2,09
5	20	0,582	1,87
8	17	0,609	1,78
10^{-1}	10	0,621	1,74

h) Indole : (N° 24)

Le relargage des solutions de soude, qui se situe entre 10^{-2} et 10^{-1} dans le mélange étudié à 86,4 % de DMSO, ne permet pas l'obtention de l'ion indolate pur. Celui-ci est en équilibre avec la molécule ($\lambda_{\max} = 280 \text{ m}\mu$, $\epsilon_m = 6\,150$ - $\lambda_{\max} = 288 \text{ m}\mu$, $\epsilon_m = 5\,000$),

aux longueurs d'onde isobestiques suivantes : $\lambda_{iso} = 262 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{iso} = 4\,700$) et $\lambda_{iso} = 290 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{iso} = 4\,050$). La valeur $pK_b = -1,74$ ($pK_a = 19,06$) résulte des mesures faites à $310 \text{ m}\mu$, où la forme neutre n'absorbe pas ($\epsilon_m^{310} = 0$), à partir d'une concentration d'indole égale à $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$.

TABLEAU 21

Milieu 86,4 %

b	$\frac{1}{b}$	d	$\frac{1}{d}$
10^{-3}	1 000	0,067	14,9
1,25	800	0,087	11,5
2	500	0,119	8,4
2,5	400	0,160	6,25
5	200	0,295	3,39
7,5	133	0,380	2,63
10^{-2}	100	0,475	2,11

i) Carbazole : (N° 23)

Le maximum de l'ion situé à $380 \text{ m}\mu$, où la molécule est transparente ($\epsilon_m^{380} = 0$) a été choisi pour les mesures que nous avons effectuées dans le milieu contenant 80,4 % de DMSO, à partir d'une solution contenant $2,31 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$ d'indicateur. La forme acide présente deux maximums : $\lambda_m = 326 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_m = 359 \text{ m}\mu$) et $\lambda_m = 338 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_m = 3\,170$) ; elle est en équilibre avec la forme basique à $344 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{iso} = 1\,360$).

TABLEAU 22

Milieu 80,4 %

$pK_b = -1,63$

$pK_a = 17,69$

b	$\frac{1}{b}$	d^{380}	$\frac{1}{d}$
10^{-3}	1 000	0,025	4,0
5	200	0,103	9,7
7,3	133	0,140	7,15
10^{-2}	100	0,184	5,44
2,5	40	0,304	3,29
5	20	0,400	2,5
7,5	13,3	0,455	2,2
10^{-1}	10	0,480	2,08

Les déterminations d'acidité que nous venons de réaliser par spectrophotométrie permettent de compléter les résultats obtenus à l'électrode d'hydrogène (tableau 13).

III- Discussion :

Le raccordement entre les deux séries de mesures est excellent comme en témoigne la parfaite continuité des courbes de pK_a , obtenus à partir des deux types de déterminations (fig. 11). Ainsi, dans le cas de l'acétyl-3 indole et de l'indazole où nous avons pu effectué les mesures à l'aide des deux méthodes, on trouve une très bonne concordance entre les valeurs de pK_a obtenues, concordance d'autant plus remarquable que chaque procédé d'investigation est utilisé à la limite de son domaine d'application. Cette homogénéité des résultats confirme non seulement la validité de nos échelles d'acidité, mais justifie aussi l'utilisation dans l'expression (19) des valeurs de B déterminées à partir des extrapolations qui conduisent aux pK_s .

Les pK_a des acides acétique et benzoïque ont été récemment déterminés à 25°C dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde par MOREL [23-51-52]* Nos résultats sont en très bon accord avec ceux de MOREL (fig. 12) et cette concordance est intéressante car les méthodes de détermination utilisées ne sont pas les mêmes : les valeurs relatives à l'acidité de l'acide acétique ont été obtenues par conductimétrie [23] et celles de l'acide benzoïque en ont été déduites au moyen d'une pile faisant intervenir des électrodes de verre [51] dont DOUHERET a montré le bon fonctionnement dans les mélanges eau-DMSO [22]. L'identité constatée entre les pK_a , déterminés à 25°C par MOREL et à 20°C par nous même, n'est pas surprenante car des études thermodynamiques ont montré que les pK_a des acides acétique et benzoïque varient peu entre 0 et 45°C dans l'eau et les milieux eau-méthanol [53]. Il n'en est pas de même pour les indoles et il semble probable que l'effet de la température sur les acidités protoniques est essentiellement fonction du mode d'ionisation de l'indicateur.

* D'autres déterminations relatives à l'acide acétique et à ses dérivés monochloro, dichloro et trichlorosubstitués ont été réalisées depuis dans ces mêmes milieux mixtes [88] : les constantes d'acidité obtenues sont assez voisines des nôtres [89].

pK_a indoles

-20

-18

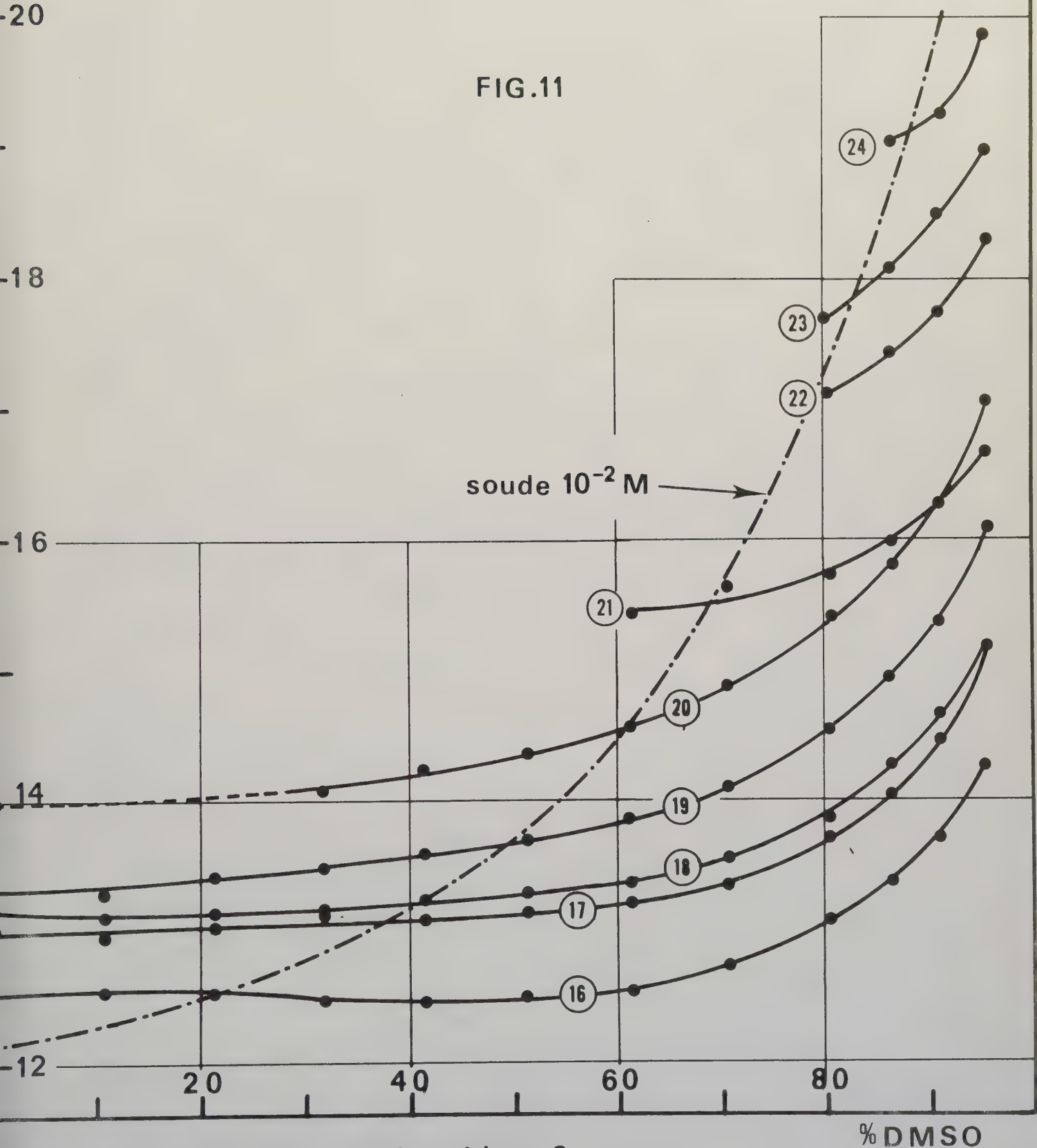
-16

-14

-12

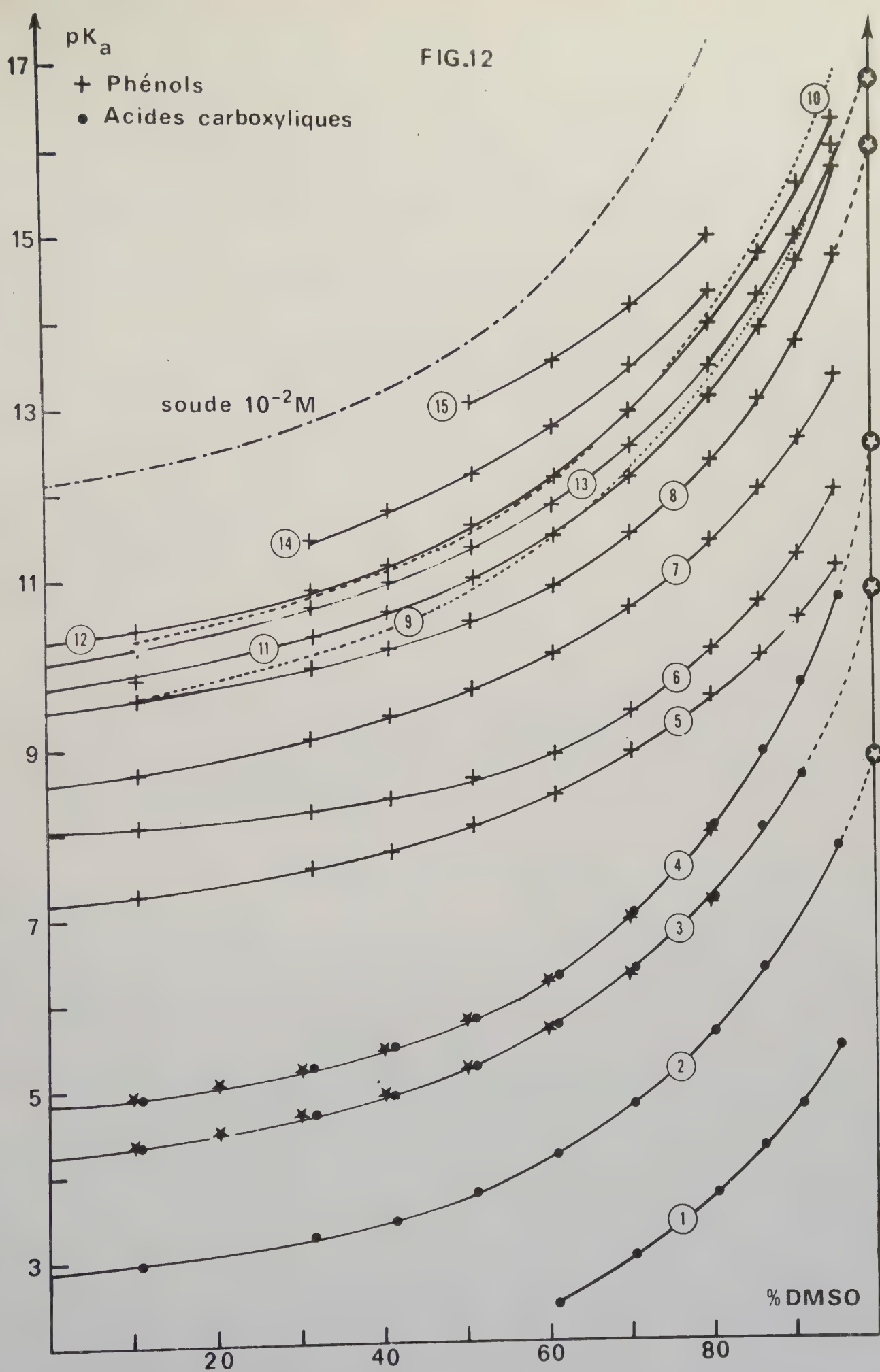
FIG.11

soude 10⁻² M



la numérotation est celle du tableau 6

% DMSO



★ réf.52

⊛ réf.2

la numérotation est celle du tableau 6

Les pK_a de ces deux acides ont également été déterminés à 25°C dans le DMSO anhydre par COURTOT-COUPÉZ et LE DEMEZET [20] : leurs valeurs permettent de prolonger de façon continue les courbes de pK_a établies dans les solvants mixtes et il en est de même pour l'acide monochloracétique, le chloro-4 phénol et le phénol (fig. 12).

Influence du diméthylsulfoxyde sur les constantes d'acidité :

L'augmentation de la teneur du milieu en DMSO diminue considérablement l'acidité des acides carboxyliques et des phénols et à un degré moindre celle des indoles (fig. 11 et 12). Dans le but de préciser l'influence du DMSO sur l'ionisation de ces divers composés, nous réunirons dans une même famille homogène, les acides dont la substitution X s'accompagne d'une variation d'acidité vérifiant l'équation de Hammett :

$$pK_H - pK_X = \rho \cdot \sigma_X \quad (21)$$

ou σ_X représente un coefficient propre au substituant X contrairement à la constante de réaction ρ dont les valeurs varient avec la nature du solvant. Ainsi, les acidités déterminées d'une part dans le milieu S, de teneur en DMSO variable, et d'autre part dans l'eau (E) sont reliées par l'expression suivante :

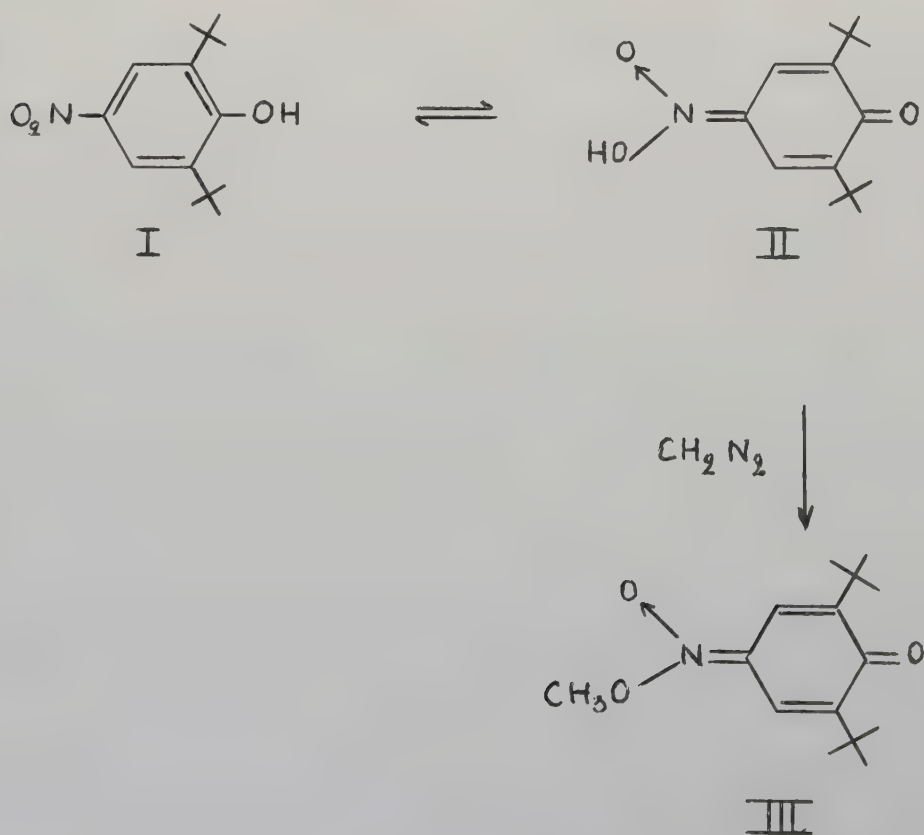
$$pK_X^S = \frac{\rho_S}{\rho_E} pK_X^E + pK_H^S - \frac{\rho_S}{\rho_E} pK_H^E \quad (22)$$

Il ressort de cette relation que la linéarité des graphes $pK_X^S = f(pK_X^E)$ de pente ρ_S/ρ_E (dont l'ordonnée à l'origine ne dépend que du mélange solvant) est un critère d'appartenance des acides à une même famille.

Il est cependant nécessaire de rappeler ici, que le choix des indicateurs que nous avons utilisés, n'a pas été conditionné en vue d'une telle étude mais dans le but de constituer une gamme de solutions tamponnées permettant de recouvrir tout le domaine acido-basique des milieux mixtes eau-DMSO. Néanmoins, les pK_a déterminés permettent d'obtenir les informations que nous présentons maintenant.

La figure 13 réunit les résultats relatifs aux acides acétiques et aux phénols substitués. Pour chaque milieu mixte S,

nous obtenons deux droites distinctes correspondant respectivement aux fonctions carboxylique et phénol. Nous avons rassemblé dans le tableau 23, les pK_a mesurés par divers auteurs dans le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile (ACN) et le diméthylformamide (DMF). Ces données permettent d'une part, d'étendre au DMSO anhydre les corrélations précédentes correspondant aux acides acétiques et aux phénols (fig. 13), et d'autre part, de comparer l'influence de la nature du solvant dipolaire aprotique sur l'ionisation des indicateurs (fig. 13 et 14). Nous constatons que les acides acétiques substitués conduisent à un seul groupe, contrairement aux observations faites dans le méthanol où l'on assiste à la distinction des acides acétiques dihalogénosubstitués [58]. Les résultats relatifs aux phénols indiquent que ces indicateurs constituent une famille très homogène et la corrélation observée à 25°C dans les solvants dipolaires aprotiques purs suggère que la plupart des polynitrophénols, y compris les dérivés orthonitrosubstitués, doivent être également inclus dans cette famille. En revanche, il convient d'exclure les phénols dont l'hydroxyle est très encombré tels que les ditertiobutyl-2,6 ou diméthyl-2,6 nitro-4 phénols (5' et 6') qui s'écartent fortement des tracés correspondants (fig. 14) ; l'existence de l'espèce tautomère II, décelée par l'intermédiaire de l'iminoéther III [51] , est sans doute responsable de cet écart.



pK_a^S

FIG.13

18

Corrélations $pK_a^S = f[pK_a^E]$

+ Acides acétiques

● Phénols
○

16

dans les mélanges $H_2O-DMSO$

14

12

10

8

6

4

2

1

3

5

7

9

pK_a^E

la numérotation est celle du tableau 23

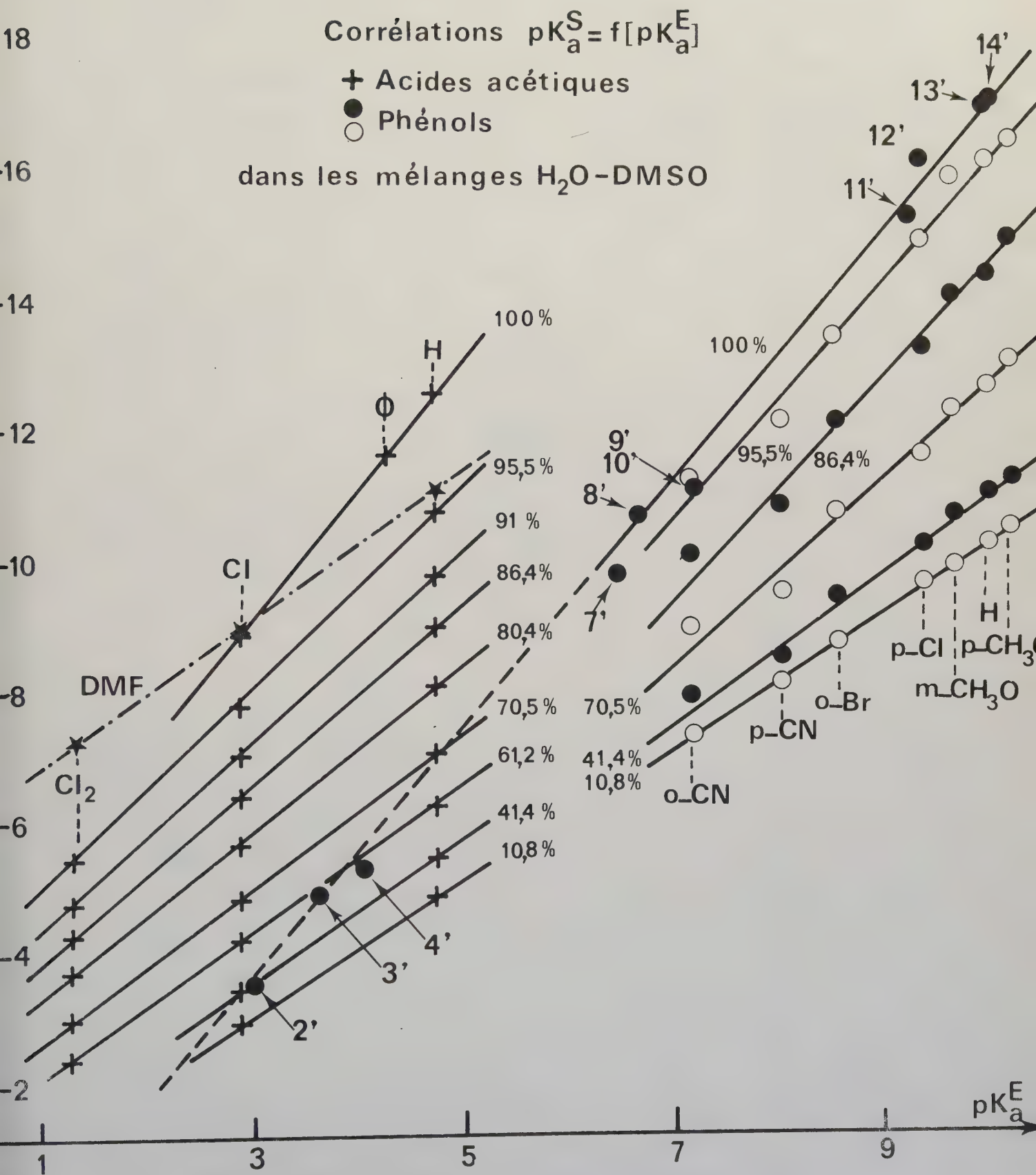
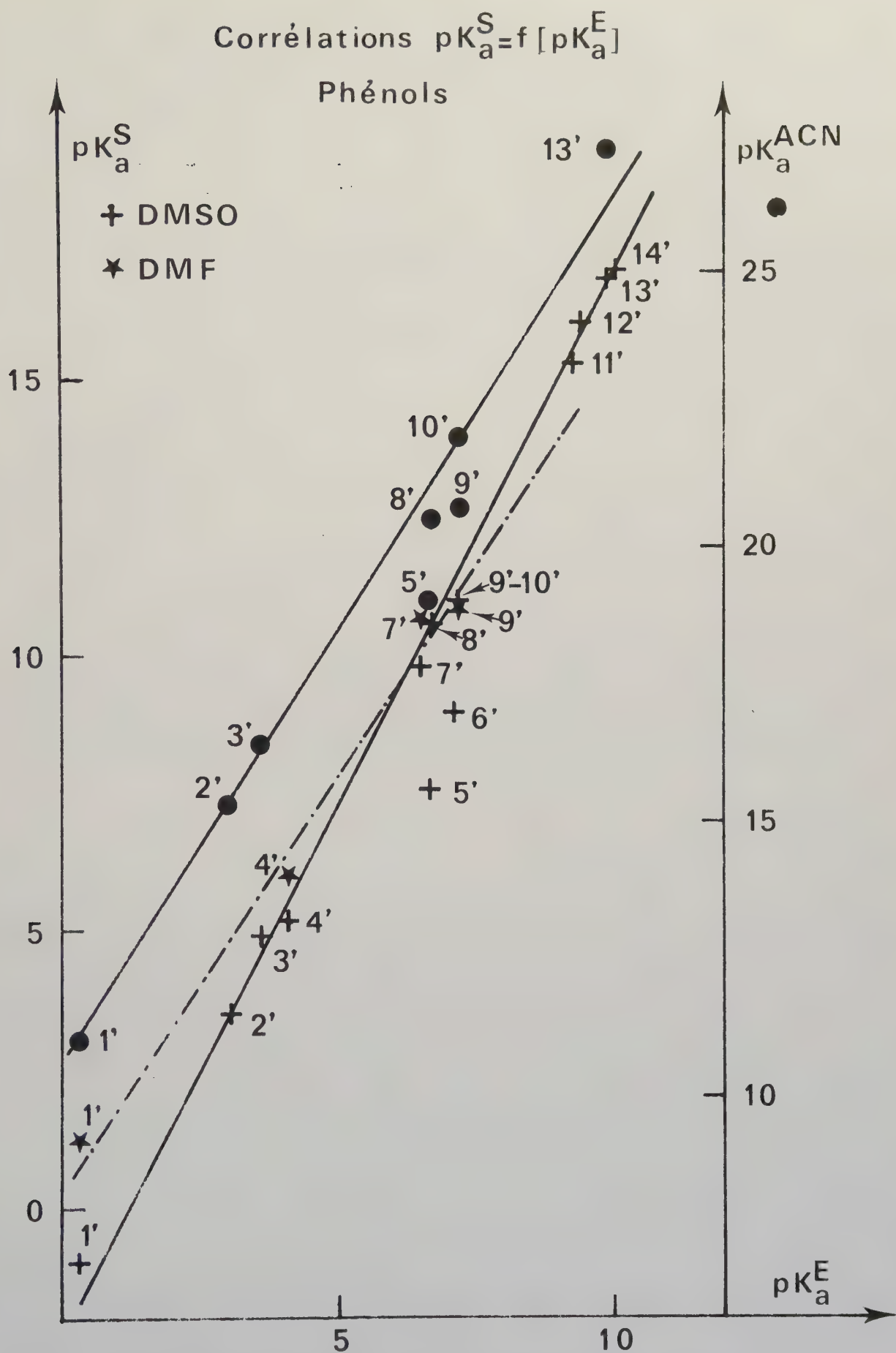


FIG.14



la numérotation est celle du tableau 23

TABLEAU 23

N°	INDICATEUR	pK _a 25°C DMSO	pK _a 25°C ACN	pK _a 25°C DMF	pK _a 25°C E
1'	Acide picrique	~ - 1,0 ^a	11,0 ^a	1,2 ^b	0,3 ^a
2'	Chloro-4 dinitro-2,6 phénol	3,5 ^a	15,3 ^a		3,0 ^a
3'	Dinitro-2,6 phénol	4,9 ^a	16,45 ^a		3,6 ^a
4'	Dinitro-2,4 phénol	5,2 ^b	-	6,0 ^b	4,10 ^b
5'	Ditertiobutyl-2,6 nitro-4 phénol	7,6 ^a	19,0 ^a		7,2 ^a -6,65 ^f
6'	Diméthyl-2,6 nitro-4 phénol	9,0 ^b	-		7,07 ^b
7'	Thiophénol	9,8 ^c	-	10,7 ^b	6,5 ^b
8'	Dinitro-3,5 phénol	10,6 ^a	20,5 ^a		6,7 ^a
9'	Nitro-4 phénol	11,0 ^a	20,7 ^a	10,9 ^b	7,15 ^g
10'	Nitro-2 phénol	11,0 ^a	22,0 ^a		7,21 ^g
11'	Résorcinol	15,3 ^c	-		9,3 ^e
12'	Chloro-4 phénol	16,1 ^c	-		9,42 ^g
13'	Phénol	16,9 ^c	27,2 ^a	>15 ^b	10,00 ^g
14'	m-Crésol	17,0 ^c	-		10,09 ^g
	Acide trichloracétique	~ 4 ^c	-	-	0,7 ^d
	Acide dichloracétique	-	-	7,2 ^b	1,3 ^d
	Acide chloracétique	8,9 ^c	-	9,0 ^b	2,9 ^d
	Acide phénylacétique	11,6 ^c	-	-	4,3 ^d
	Acide acétique	- 12,6 ^{a-c}	-	11,1 ^b	4,75 ^d
a) Réf. 47 b) Réf. 54 c) Réf. 2 d) Réf. 55 e) Réf. 56 f) Réf. 57 g) Réf. 90					

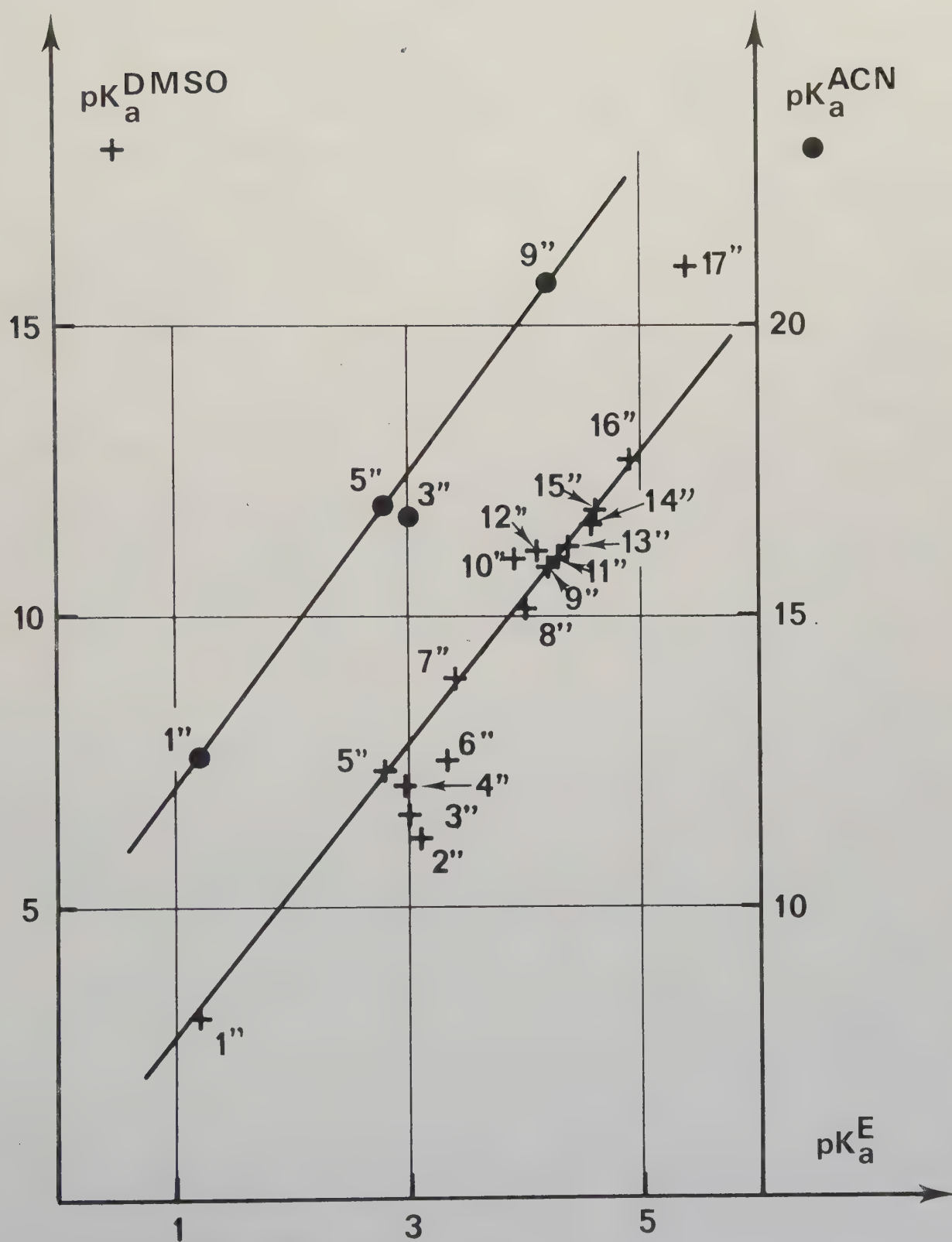
TABLEAU 24

N°	INDICATEUR	pK _a ^{DMSO} 25°C	pK _a ^{ACN} 25°C	pK _a ^E 25°C
1"	Acide dihydroxy-2,6 benzoïque	3,1 ^a	12,6 ^a	1,2 ^a
2"	Acide phtalique (I)	6,2 ^c	-	3,1 ^d
3"	Acide salicylique	6,8 ^a -6,8 ^c	16,7 ^a	3,0 ^a
4"	Acide dihydroxy-2,5 benzoïque	7,1 ^c	-	2,97 ^f
5"	Acide dinitro-3,5 benzoïque	7,4 ^a	16,9 ^a	2,8 ^a
6"	Acide dihydroxy-2,4 benzoïque	7,5 ^c	-	3,33 ^f
7"	Acide nitro-4 benzoïque	8,9 ^g	-	3,4 ^d
8"	Acide chloro-4 benzoïque	10,1 ^g	-	4,0 ^d
9"	Acide benzoïque	11,1 ^a -10,9 ^c	20,7 ^a	4,2 ^a
10"	Acide o-toluidique	11,0 ^c		3,9 ^d
11"	Acide m-toluidique	11,0 ^c		4,27 ^h
12"	Acide m-hydroxybenzoïque	11,1 ^g		4,1 ^e
13"	Acide p-toluidique	11,2 ^c		4,36 ^h
14"	Acide m-aminobenzoïque	11,6 ^g		4,6 ^e
15"	Acide p-hydroxybenzoïque	11,8 ^g		4,6 ^d
16"	Acide p-aminobenzoïque	12,7 ^g		4,9 ^d
17"	Acide phtalique (II)	16,0 ^c		5,4 ^d
a) à e) voir légende du tableau 23				
f) Réf. 59				
g) Réf. 60				
h) Réf. 61				

FIG.15

Corrélations $pK_a^S = f [pK_a^E]$

Ac. benzoïques



la numérotation est celle du tableau 24

La corrélation $pK_a^S = f(pK_a^E)$ peut être également étendue à divers acides benzoïques substitués dont les constantes d'acidité, déterminées à 25°C dans le diméthylsulfoxyde et l'acétonitrile, sont consignées dans le tableau 24. A l'exception de quelques acides ortho-hydroxybenzoïques et de l'acide phthalique (première et deuxième acidité), qui sont susceptibles de donner des liens hydrogènes intramoléculaires, les points représentatifs se placent sur une droite pour chaque solvant dipolaire aprotique (fig. 15). La plupart des acides benzoïques, dont les pK_a vérifient l'équation de Hammett, engendrent ainsi une famille homogène au même titre que les acides acétiques et phénols substitués.

En revanche, les indoles qui se distinguent des indicateurs précédents par leur fonction acide intracyclique, conduisent à un résultat différent (fig. 16). En effet, dans chaque mélange, ~~soit-DMSO on~~ assiste à la différenciation des indoles dont l'hétérocycle possède soit un second atome d'azote, soit un substituant : ces derniers se répartissent sur une droite distincte et forment une famille particulière. A cet égard, une étude réalisée dans le méthanol, a récemment conduit TERRIER à une distinction voisine [62].

Dans la mesure où l'exaltation de l'alcalinité du milieu, qui résulte de l'augmentation de la teneur en diméthylsulfoxyde, rend plus facile les déterminations d'acidité, les tracés $pK_a^S = f(pK_a^E)$ permettent d'obtenir aisément le pK aqueux d'un indicateur dont l'acidité est trop faible pour être mesurée directement à l'aide des méthodes classiques. Le travail en milieu mixte rend alors un incontestable service puisque seule l'identité des pK_a^E interpolés dans chaque mélange solvant permet de s'assurer de l'appartenance de l'indicateur à la famille utilisée pour l'étalonnage. Sur ce point, l'exemple du carbazole est significatif ; nous avons réuni dans le tableau 25, les diverses valeurs numériques du pK_a^E interpolées à partir des pK_a^S précédemment déterminés (tableau 13).

TABLEAU 25

Milieu S	95,5	91,0	86,4	80,4
pK_a^S	18,98	18,50	18,07	17,69
pK_a^E interpolé série : hétérocycle substitué	14,95	15,2	15,3	15,4
pK_a^E interpolé série : hétérocycle non substitué	16,7	16,7	16,65	16,7

L'excellente cohérence des pK aqueux interpolés sur les droites $pK^S = f(pK^E)$ relatives à la série des indoles non substitués sur l'hétérocycle indique que le carbazole, dont la constante d'acidité dans l'eau est ainsi égale à 16,7 à 20°C, doit être inclus dans cette famille. Cette conclusion est d'ailleurs corroborée par la faible augmentation d'acidité qui résulte de l'addition sur l'indole d'un autre noyau benzénique. L'écart de 0,44 unité qui sépare les pK^E de l'indole et du carbazole se retrouve pratiquement entre les acidités du pyrrole et de l'indole : $\Delta pK^E = 0,54$ [49].

L'examen des pentes des droites $pK^S = f(pK^E)$ que nous avons rassemblées dans les tableaux 26 a, apporte des informations quant à l'influence du DMSO sur les constantes de réactions.

TABLEAU 26 a

Variation de ρ_S/ρ_E avec la teneur en DMSO

% DMSO en masse	10,8	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5	
Ac. acétiques	1,02	1,04	1,07	1,07	1,10	1,15	1,25	1,34	1,42	1,52	
Phénols	1,01	1,12	1,16	1,23	1,31	1,42	1,58	1,69	1,80	1,86	
Indoles	a)	0,89	1,0	1,23	1,35	1,40	1,52	1,63	1,70	1,81	1,95
	b)							1,53	1,69	1,72	1,88

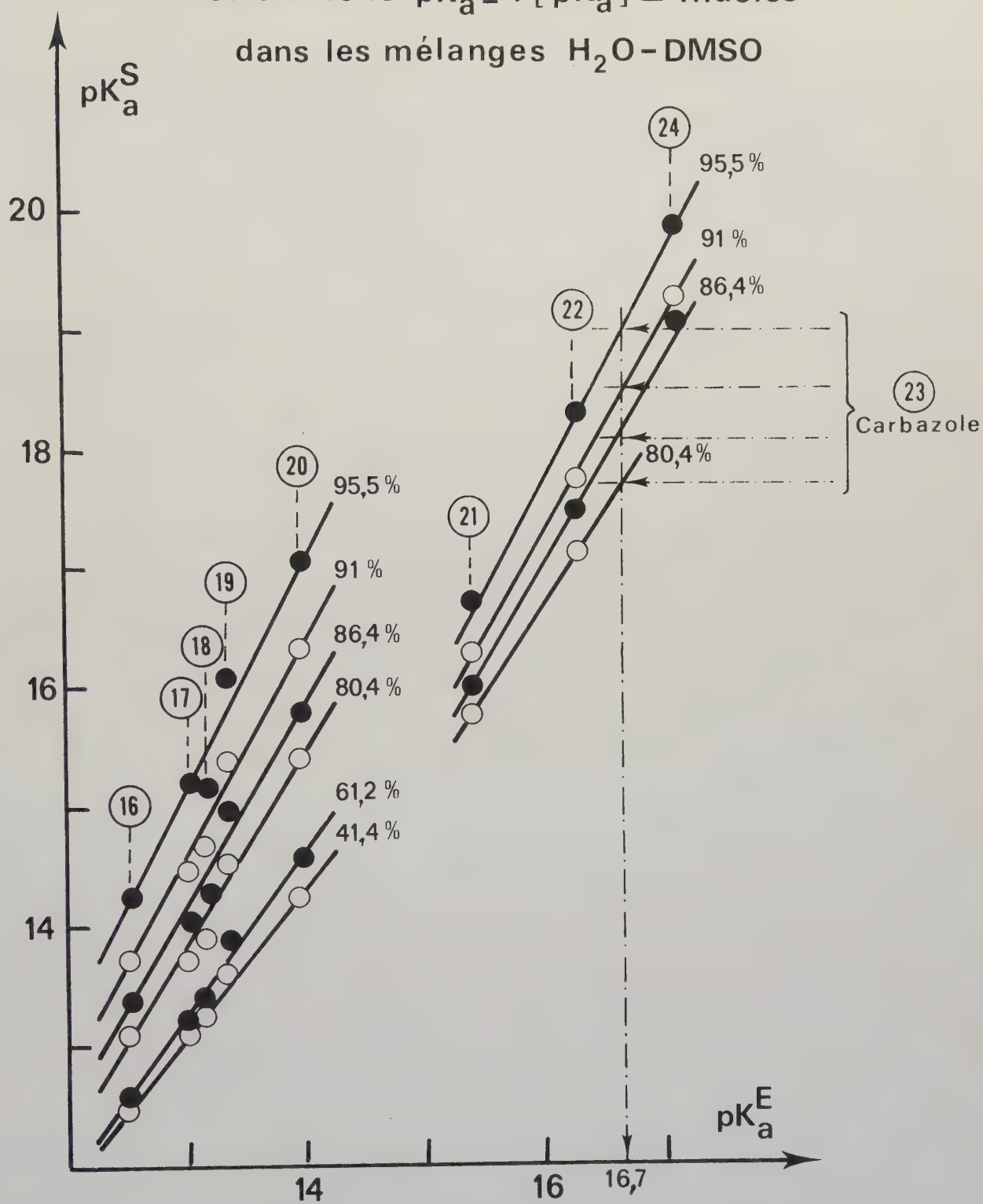
a) Indoles substitués sur hétérocycle

b) Indoles non substitués sur hétérocycle.

Quelque soit la fonction chimique considérée, on observe une augmentation régulière de la constante de réaction ρ_S avec la teneur du milieu en DMSO. Ce résultat traduit l'effet croissant des substituants et explique, au sein de chaque famille homogène, la divergence des graphes $pK_a^S = f(\% \text{ DMSO})$ vers les mélanges riches en solvant organique (fig. 11 et 12). De plus, nous donnons dans le tableau 26 b les valeurs du rapport ρ_S/ρ_E obtenues dans trois solvants dipolaires aprotiques ; contrairement aux phénols pour lesquels ρ_S augmente selon la séquence DMF, ACN, DMSO, les acides benzoïques substitués se caractérisent dans l'acétonitrile par une constante de réaction

FIG. 16

Corrélations $pK_a^S = f[pK_a^E]$ – Indoles
dans les mélanges H_2O –DMSO



la numérotation est celle du tableau 6

légèrement supérieure à celle obtenue dans le diméthylsulfoxyde.

TABEAU 26 b

Influence de la nature du solvant dipolaire aprotique sur ρ_S/ρ_E

Solvant	Ac. acétiques	Ac. benzoïques	Phénols
DMSO	1,93	2,51	1,93
ACN	-	2,70	1,57
DMF	1,14	-	1,52

Depuis de nombreuses années, il est d'usage de classer les indicateurs de même fonction chimique d'après les écarts qui séparent leurs pK mesurés dans deux solvants S_1 et S_2 :

$$\Delta pK_{S_1}^{S_2} = pK_X^{S_2} - pK_X^{S_1} = \left(\frac{\rho_{S_2}}{\rho_{S_1}} - 1 \right) pK_X^{S_1} + pK_H^{S_2} - \frac{\rho_{S_2}}{\rho_{S_1}} pK_H^{S_1}$$

Si la réunion dans un même groupe, d'acides homologues pour lesquels $\Delta pK_{S_1}^{S_2}$ est constant, indique bien que ces indicateurs vérifient l'équation de Hammett, cela signifie en outre que la constante de réaction ρ ne varie pas d'un solvant à l'autre ($\rho_{S_1} = \rho_{S_2}$). Cette classification est donc beaucoup trop restrictive et ne saurait notamment s'appliquer aux milieux eau-DMSO pour lesquels les constantes de réaction évoluent constamment avec la teneur de la solution en solvant dipolaire aprotique.

INTRODUCTION AUX CHAPITRES III ET IV

L'étude de l'ionisation de polynitranilines et de polynitrodiphénylamines, substituées ou non par un groupement carboxylate, a récemment permis la construction de nombreuses échelles d'acidité relatives d'une part, à des solvants purs (méthanol [66-67-68], eau [69-70], DMSO [24-60]) et d'autre part à des milieux mixtes hydroorganiques (eau-alcool [43-50-71-72], eau-amine [1-33] ou eau-solvant dipolaire aprotique [73 à 77]). Dans ces derniers mélanges et notamment dans les milieux eau-DMSO, les valeurs des constantes d'acidité, déterminées par fonction d'acidité et qui sont référées à l'eau [75], diffèrent parfois considérablement de celles que nous avons pu obtenir lors d'une étude des solutions aqueuses concentrées d'hydroxydes alcalins [70]. Dans le but de préciser l'origine de tels écarts, nous avons donc entrepris dans chaque mélange la mesure des pK_a relatifs à ces indicateurs.



C H A P I T R E I I I

ETUDE DE POLYNITROARYLAMINES



I- Détermination des constantes d'acidité :

L'équilibre d'ionisation correspondant à ces indicateurs colorés protoniques est analogue à celui des indoles :



Lorsque la position du pK_b par rapport au pS^+ du solvant mixte contenant b mole d'ions S^- ($10^{-3} < b < 10^{-1}$ M/l) le permet, l'acidité de ces indicateurs a été mesurée comme nous l'avons précédemment expliqué, en suivant l'évolution de l'ionisation dans les solutions diluées de base forte. Les graphes $\frac{1}{d-d_m} = f\left(\frac{1}{b}\right)$ sont parfaitement linéaires, ce qui traduit la compensation des contributions électrostatiques des anions amidures et S^- (essentiellement OH^-) et permet d'obtenir directement le pK_b (fig. 18). Toutefois, en raison de l'augmentation très rapide de l'alcalinité de ces solutions avec la teneur en DMSO des mélanges, cette méthode ne permet pas en général, de suivre un même indicateur dans tous les milieux.

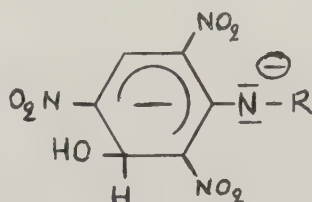
On détermine alors la constante d'acidité K_a en utilisant les solutions tamponnées que nous avons préalablement étalonnées à l'électrode d'hydrogène. L'acidité d'un indicateur AH est en effet reliée au pS^+ du tampon par la relation :

$$pK_a^{AH} = pS_{\text{tampon}}^+ - \log \frac{|A^-|}{|AH|} - \log \gamma_A^- \quad (23)$$

La mesure du rapport $\frac{|A^-|}{|AH|}$ s'effectue spectrophotométriquement à une longueur d'onde λ où l'absorption des formes moléculaires (ϵ_m) et ionique (ϵ_i) est la plus différente. Alors que l'absorption moléculaire s'obtient très facilement dans chaque solvant mixte* et apparaît indépendante de la teneur en DMSO, l'absorption ionique est très sensible à la composition des mélanges. Ainsi dans le cas de la dinitro-4,4' diphénylamine, l'addition de DMSO s'accompagne d'un important effet bathochrome et d'un important effet hyperchrome, le maximum d'absorption se déplaçant de 580 $m\mu$ ($\epsilon_i=45\ 500$) à 600 $m\mu$

* Dans le cas des trinitrodiphénylamines dont l'ionisation n'est pas négligeable dans le solvant mixte lui-même, il est néanmoins nécessaire d'ajouter une concentration d'acide fort suffisante pour faire rétrograder l'ionisation.

($\epsilon_i = 64\ 000$) lorsque la teneur en DMSO passe de 41,4 % à 95,5 % (fig. 17). Il est donc nécessaire de mesurer soigneusement dans chaque mélange et en présence de la quantité de soude nécessaire à l'ionisation totale, le coefficient d'absorption ϵ_i correspondant* ; l'utilisation d'un tampon d'alcalinité inférieure à celle des solutions de soude est suffisante dans le cas des dérivés trinitrés, ce qui permet d'éviter la formation des complexes d'addition de type anti-basique, mis en évidence en RMN [78].



Des mesures effectuées dans des tampons de force ionique différente montrent que la valeur du rapport $\frac{|A^-|}{|AH|}$ qui s'exprime par la relation :

$$\log \frac{|A^-|}{|AH|} = pK_a^{TH} - pK_a^{AH} + \log \frac{|T^-|}{|TH|} + \log \frac{\delta_{T^-}}{\delta_{A^-}}$$

ne subit que de très faibles variations (tableau 27). Comme les tampons utilisés sont pour la plupart des tampons phénoliques, il y a donc compensation des contributions électrostatiques des anions amidures et phénates.

Tableau 27

Influence de la force ionique sur l'ionisation de la dinitro-2,4 diphénylamine dans le milieu tamponné phénol/phénate neutralisé au 3/4, contenant 70,5 % de DMSO.

$$\lambda_{\text{mesure}} = 500 \text{ m}\mu \quad \epsilon_m = 330 \quad \epsilon_i = 16\ 600$$

μ	ϵ	$\log r$
$2 \cdot 10^{-3}$	9 400	0,11
3	9 320	0,10
5	9 850	0,16
10^{-2}	10 100	0,18
2	9 980	0,17

* On peut noter dès maintenant que de telles modifications spectrales rendent très imprécise l'étude de l'ionisation de tels indicateurs par la technique des fonctions d'acidité relatives aux solvants mixtes, c'est à dire par augmentation progressive de la teneur en DMSO des mélanges contenant une concentration constante en base forte [73].

FIG. 17

Influence du titre en DMSO sur le spectre
de l'anion dinitro-4,4' diphénylamidure

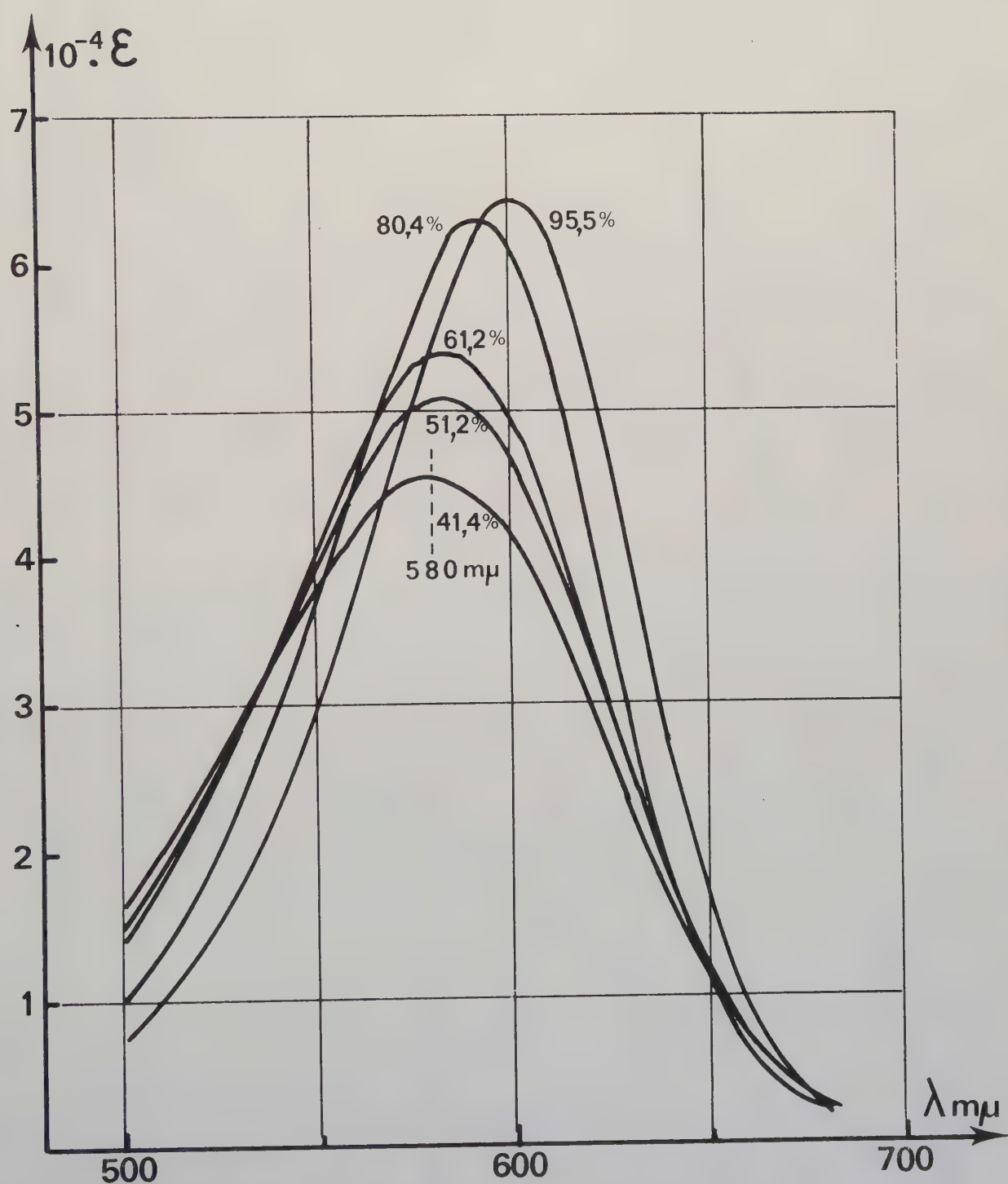


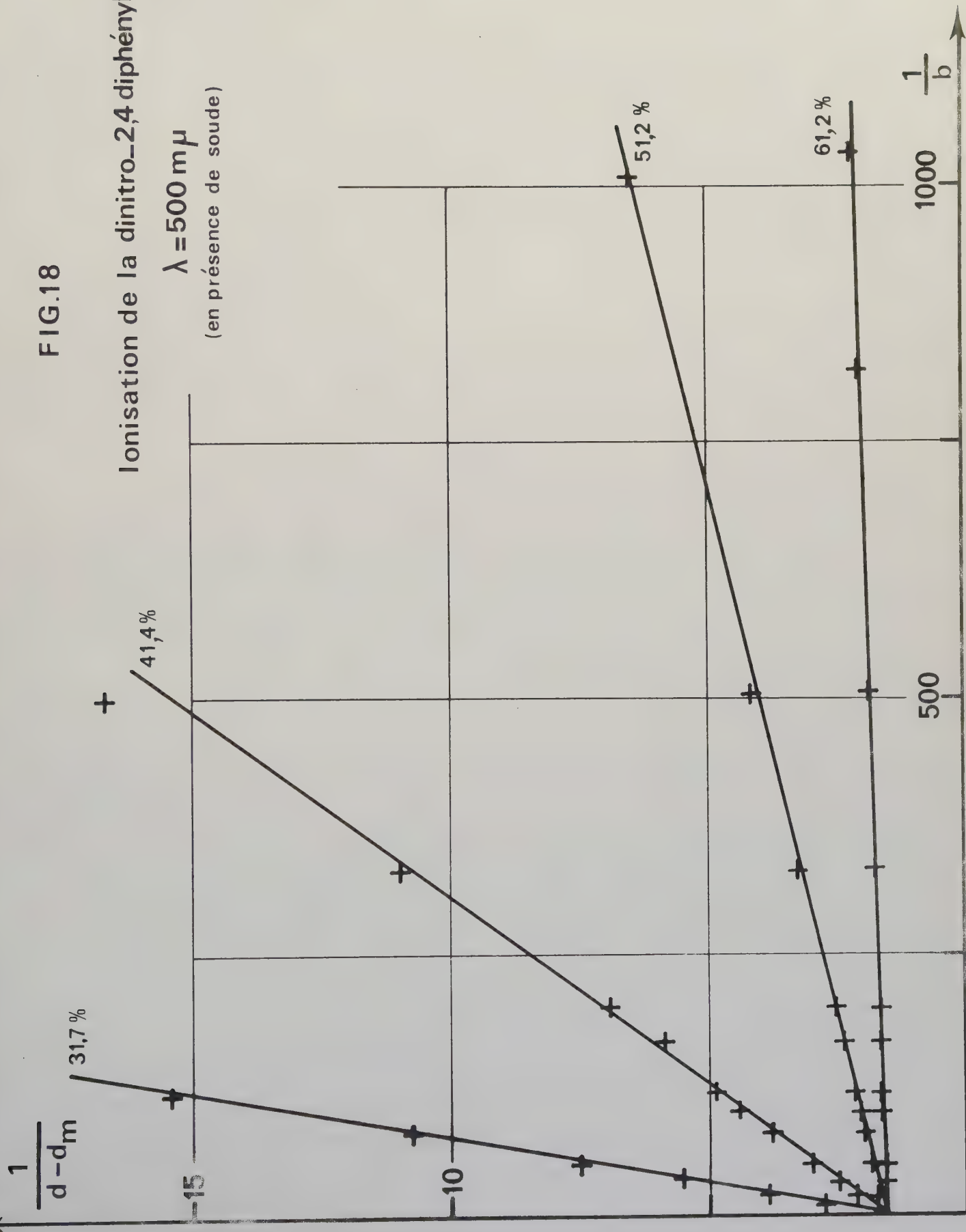


FIG.18

Ionisation de la dinitro-2,4 diphenylamine

$\lambda = 500 \text{ m}\mu$

(en présence de soude)



Compte tenu des résultats précédents, les coefficients d'activité des divers monoanions mis en jeu dans les processus étudiés, (anions indolates, phénates, amidures ou hydroxyles), apparaissent identiques en dépit des différences de grosseur et de dispersion de la charge négative. Le calcul du terme correctif de l'expression (23) peut donc s'effectuer comme dans le cas des indoles, à partir de l'expression simplifiée de DEBYE-HUCKEL : $\log \gamma_A^- \simeq \log \gamma_S^- \simeq -B\sqrt{\mu}$

II- Résultats expérimentaux :

Les paramètres spectroscopiques des vingt polynitroarylamines étudiées sont rassemblés dans le tableau 28, où nous avons également porté les longueurs d'onde de mesure.

Nous détaillerons, à titre d'exemple, les résultats relatifs à la dinitro-2,4 diphénylamine, dont l'ionisation peut être suivie dans presque tous les mélanges solvants soit en présence de base forte, soit à l'aide des solutions tamponnées que nous avons étalonnées par potentiométrie (chapitre II- A).

Dans les milieux contenant moins de 61,2 % de DMSO, les tracés linéaires $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_m} = f\left(\frac{1}{b}\right)$, obtenus à partir des mesures réalisées soit au maximum d'absorption de l'ion ($\lambda_{\max} = 420 \text{ m}\mu$) soit à son épaulement ($\lambda = 500 \text{ m}\mu$ -fig. 18), conduisent à des résultats identiques qui sont réunis dans les tableaux 29 a, b, c, d, ($c = 3,94 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$). La détermination d'acidité réalisée dans le mélange à 61,2 % de DMSO ($\text{pK}_b = -3,45$) se situe à la limite d'application de la méthode : elle recoupe néanmoins assez bien la valeur obtenue à partir des solutions tamponnées (cf. tableau 30) qui sont seules utilisables dans les mélanges d'une teneur en DMSO plus importante.

Le tableau 30 illustre d'ailleurs, les possibilités offertes par les échelles d'acidité que nous avons construites puisque les écarts entre les valeurs successives de pS^+ , le plus souvent inférieurs à 0,5 unité pH, permettent d'effectuer l'étude thermodynamique d'un même indicateur dans plusieurs tampons.

Dans le milieu contenant 70,5 % de DMSO, l'ionisation de la dinitro-2,4 diphénylamine se situe dans la zone de pS^+ simultanément recouverte par les tampons phénols et indoles (cf. fig. 8) de sorte que nous avons pu déterminer son acidité dans un très grand nombre de solutions tamponnées : les pK_a obtenus se répartissent

TABLEAU 28

Caractéristiques spectrales des équilibres acide-base relatifs aux nitroarylamines

N°	Indicateur	Molécule		Anion		Point isobestique		(a)
		$\lambda_{\max}$	ϵ_m	$\lambda_{\max}$	ϵ_i	λ_{iso}	ϵ_{iso}	S
<u>DIPHENYLAMINE</u>								
25	Chloro-3' trinitro-2,4,6	385	14 300	445(b)	25 600	402	12 950	95,5
26	Chloro-4' trinitro-2,4,6	385	13 260	445(b)	22 900	402	12 400	95,5
27	Trinitro-2,4,6	390	13 250	455(b)	22 300	407	12 250	95,5
28	Dinitro-2,4	367	18 400	425	19 550	398	13 400	61,2
29	Dinitro-4,4'	418 (b)	38 200	587(b)	62 700	463	4 080	80,4
30	Nitro-4	407	19 600	505(b)	33 000	440	9 700	95,5
31	Nitro-2	434	5 900	545(b)	8 750	473	3 400	95,5
<u>ANILINE</u>								
32	Bromo-6 dinitro-2,4	355	13 300	400(b)	18 700			95,5
33	Dinitro-2,4	345	15 100	530(b)	13 500	376	10 650	95,5
				385(b)	18 600	366	11 600	80,4
				530(b)	13 600	415	5 900	
						436	2 290	
34	Dichloro-2,6 nitro-4	370	15 400	467(b)	35 000	407	5 450	95,5
35	Dichloro-4,6 nitro-2	420	5 100	503	8 560	448	3 770	70,5
				528(b)	8 700			
36	Chloro-2 nitro-4	380	15 500	470(b)	27 800	412	6 250	95,5
37	Chloro-4 nitro-2	425	5 400	495	8 250	450	4 130	95,5
				520(b)	8 250			
38	Nitro-2	420	5 540	520(b)	8 170	446	3 900	95,5
39	Nitro-4	392	18 900	470(b)	32 500	417	10 350	95,5
<u>AMINOPYRIDINE</u>								
40	Anilino-4 dinitro-3,5	388	5 070	500(b)	4 400	344	3 690	95,5
						427	2 990	
41	Anilino-2 nitro-5	385 (b)	19 660	470(b)	27 800	420	11 700	61,2
42	Anilino-2 nitro-3	425	6 250	540(b)	8 080	375	2 410	86,4
						468	3 060	
43	Amino-2 nitro-5	360	15 200	440(b)	27 100	390	7 500	80,4
44	Amino-2 nitro-3	396	7 270	510(b)	9 300	433	2 470	80,4

a) Composition du mélange (en % de DMSO en masse) correspondant aux paramètres spectroscopiques

b) Longueur d'onde de mesure : 28 (420 et 500 m μ)

TABLEAU 29 a

Milieu 31,7 %

b	$\frac{1}{b}$	$\lambda = 500m\mu$; $dm = 0,012$		$\lambda = 420m\mu$; $dm = 0,345$	
		d	$(d-0,012)^{-1}$	d	$(d-0,345)^{-1}$
5 $\cdot 10^{-3}$	200	0,056	22,7	0,37	40
6	167	0,062	20	0,378	33
8,5	118	0,077	15,4	0,388	23,2
10^{-2}	100	0,090	12,8	0,394	20,4
1,25 $\cdot 10^{-2}$	80	0,105	10,75	0,404	16,9
2 $\cdot 10^{-2}$	50	0,145	7,52	0,43	11,8
3 $\cdot 10^{-2}$	33	0,202	5,27	0,475	7,7
5 $\cdot 10^{-2}$	20	0,272	3,84	0,520	5,7
10^{-1}	10	0,372	2,78	0,592	4,0
5 $\cdot 10^{-1}$	2	0,550	1,86	0,714	2,7
pK_b ; pK_a		- 1,17 ; 13,73		- 1,11 ; 13,79	

TABLEAU 29 b

Milieu 41,4 %

b	$\frac{1}{b}$	$\lambda = 500m\mu$; $dm = 0,015$		$\lambda = 420m\mu$; $dm = 0,350$	
		d	$(d-0,015)^{-1}$	d	$(d-0,35)^{-1}$
2 $\cdot 10^{-3}$	500	0,075	16,7	0,389	25,6
3	333	0,106	11,0	0,413	15,85
5	200	0,159	6,9	0,448	10,2
6	167	0,185	5,88	0,465	8,7
8,5	118	0,220	4,88	0,482	7,57
10^{-2}	100	0,240	4,44	0,495	6,9
1,25	80	0,280	3,77	0,523	5,78
2	50	0,348	3,00	0,565	4,65
3	33	0,412	2,52	0,613	3,80
5	20	0,474	2,18	0,653	3,3
10^{-1}	10	0,535	1,92	0,690	2,94
5 $\cdot 10^{-1}$	2	0,608	1,68	0,74	2,56
pK_b ; pK_a		- 1,78 ; 13,54		- 1,79 ; 13,53	

TABLEAU 29 c

Milieu 51,2 %

b	$\frac{1}{b}$	$\lambda = 500m\mu ; dm = 0,014$		$\lambda = 420m\mu ; dm = 0,345$	
		d	$(d-0,014)^{-1}$	d	$(d-0,345)^{-1}$
10^{-3}	1 010*	0,168	6,5	0,447	9,8
$2 \cdot 10^{-3}$	505*	0,255	4,15	0,507	6,17
$3 \cdot 10^{-3}$	333	0,323	3,23	0,550	4,87
5	200	0,402	2,58	0,600	3,92
6	167	0,443	2,33	0,622	3,61
8,5	118	0,492	2,09	0,653	3,24
10^{-2}	100	0,505	2,04	0,665	3,12
1,25	80	0,513	2,00	0,675	3,03
2	50	0,560	1,83	0,694	2,87
3	33	0,577	1,77	0,705	2,78
5	20	0,590	1,74	0,710	2,74
10^{-1}	10	0,620	1,65	0,740	2,53
$pK_b ; pK_a$		-2,50 ; 13,38		- 2,49 ; 13,39	

TABLEAU 29 d

Milieu 61,2 %

b	$\frac{1}{b}$	$\lambda = 500m\mu ; dm = 0,012$		$\lambda = 420m\mu ; dm = 0,350$	
		d	$(d-0,012)^{-1}$	d	$(d-0,35)^{-1}$
10^{-3}	1 030*	0,475	2,16	0,634	3,52
1,25	820*	0,500	2,05	0,644	3,40
2	508*	0,557	1,83	0,685	2,98
3	334	0,577	1,77	0,695	2,90
5	200	0,606	1,68	0,713	2,75
6	167	0,615	1,66	0,718	2,72
8,5	118	0,618	1,65	0,720	2,70
10^{-2}	100	0,623	1,64	0,722	2,69
2	50	0,626	1,63	0,724	2,67
3	33	0,638	1,60	0,736	2,59
5	20	0,640	1,590	0,738	2,57
$pK_b ; pK_a$		- 3,46 ; 13,19		- 3,44 ; 13,21	

* valeur tenant compte de la base consommée.

TABLEAU 30

Détermination des acidités de la dinitro-2,4 diphénylamine à l'aide des solutions tamponnées de force ionique $\mu = 10^{-2}$. (longueur d'onde de mesure 500 m μ).

% DMSO en masse		61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
B		0,59	0,67	0,50	0,39	0,10	0
ϵ_m		400	330	305	255	250	250
ϵ_i		16 050	16 600	16 750	17 000	17 250	17 250
17 b	ϵ log r pK _a		14 600 0,85 12,95				
17	ϵ log r pK _a	8 860 0,07 13,06	12 300 0,45 12,90				
16	ϵ log r pK _a	3 840 - 0,55 13,07	6 880 - 0,17 12,90	11 250 0,30 12,78	14 250 0,71 12,64	15 500 0,94 12,76	
16 a	ϵ log r pK _a		3 220 - 0,67 12,92	6 930 - 0,17 12,78	10 750 0,22 12,67	13 300 0,52 12,71	15 500 0,94 12,85
13 b	ϵ log r pK _a	2 670 - 0,77 13,15	10 100 0,18 12,88				
13	ϵ log r pK _a		6 220 - 0,25 12,87				
11	ϵ log r pK _a		3 630 - 0,60 12,85	12 950 0,52 12,68			
8	ϵ log r pK _a		1 210 - 1,24 12,83	6 500 - 0,22 12,66	13 050 0,51 12,64		
8 a	ϵ log r pK _a			2 840 - 0,74 12,68	7 980 - 0,07 12,65	12 660 0,43 12,72	
7	ϵ log r pK _a				3 840 - 0,57 12,65	8 310 - 0,05 12,72	13 520 0,55 12,85
7 a	ϵ log r pK _a					3 060 - 0,71 12,64	6 080 - 0,28 12,79
9 ($\mu=4 \cdot 10^{-2}$)	ϵ log r pK _a		2 520 - 0,81 12,92				
10 ($\mu=4 \cdot 10^{-2}$)	ϵ log r pK _a		7 670 - 0,08 12,89				
pK _a adopté		13,09	12,89	12,72	12,65	12,71	12,83

correctement autour d'une valeur moyenne égale à 12,89, et la parfaite homogénéité entre les acidités mesurées dans les tampons phénols et indoles, de structures différentes, permet d'écarter toutes possibilités d'association. De plus, nous constatons que la précision spectrophotométrique est maximum lorsque le rapport d'ionisation, $r = \frac{|A^-|}{|AH|}$, est voisin de l'unité ; ainsi, si l'on prend soin d'éliminer les tampons pour lesquels $\log r$ dépasse 0,7 en valeur absolue, le pK_a de l'indicateur peut être déterminé à $\pm 0,03$ unité pH près. Le tableau 30 comporte en outre, deux déterminations réalisées dans ce mélange à partir des tampons dianioniques 9 et 10 utilisés à $\mu = 4.10^{-2}$. Bien que le terme correctif de l'expression (23) soit alors plus important, on obtient des constantes d'acidité dont les valeurs s'intègrent parfaitement aux $pK_a^{70,5}$ précédents, ce qui justifie à nouveau l'approximation sur les coefficients d'activité ($\log \gamma_{\pm} = -B\sqrt{\mu}$).

Les constantes d'acidité relatives aux autres polynitroanilamines ont été déterminées de façon identique : elles sont rassemblées dans le tableau 31. Il est toutefois nécessaire de préciser que l'instabilité de l'ion amidure de l'anilino-4 dinitro-3,5 pyridine (indicateur n° 40), dans les milieux alcalins de faible teneur en DMSO (< 50 %), ne permet pas de relever directement les densités optiques. Nous avons alors suivi cinétiquement l'évolution de l'absorption à 500 m μ . La loi de variation est pseudomonomoléculaire et l'absorption initiale est donc obtenue par extrapolation à $t = 0$ de l'expression $-\log (d - d_{\infty}) = -\log (d_0 - d_{\infty}) + kt$. En revanche, cette aniline-pyridine présente l'avantage de posséder une solubilité suffisante dans l'eau pure ($c_{\text{saturé}} \approx 6,5.10^{-5}$ M/l) ce qui permet de déterminer son $pK_a^{H_2O}$ avec précision.

III- Discussion :

1°) Comparaison des résultats avec ceux obtenus dans le DMSO anhydre :

Les acidités des divers phénols ou acides carboxyliques mesurées par LE DEMEZET dans le DMSO pur [20] se raccordent de façon excellente avec celles que nous avons mesurées pour les mêmes composés dans les milieux riches en DMSO. Cette concordance, qui n'est guère surprenante puisque dans les deux cas, les mesures sont basées sur l'utilisation d'une électrode d'hydrogène, se retrouve avec la

TABLEAU 31

Variation du pK_a de diverses polynitroarylamines en fonction de la teneur du milieu en DMSO. $t = 20^\circ C$.

% DMSO	0	10,8	21,3	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5	100
25		9,66 ^a	9,48 ^a	9,26 ^a	8,98 ^a	8,67 ^a	8,21 ^a	7,83 ^a	7,44 ^a	7,17 ^a	7,16 ^a	7,26 ^a	
26		9,89 ^a	9,70 ^a	9,47 ^a	9,21 ^a	8,90 ^a	8,42 ^a	8,03 ^a	7,55 ^a	7,34 ^a	7,35 ^a	7,44 ^a	
27		10,28 ^a	10,10 ^a	9,94 ^a	9,67 ^a	9,36 ^a	8,97 ^a	8,60 ^a	8,20 ^a	7,99 ^a	7,95 ^a	7,97 ^a	
28	10,57 ^d			13,73 ^b	13,54 ^b	13,30 ^b	13,09 ^a	12,89 ^a	12,72 ^a	12,65 ^a	12,71 ^a	12,83 ^a	12,49
29				13,92 ^b	13,79 ^b	13,65 ^b	13,56 ^a	13,57 ^a	13,68 ^a	13,71 ^a	13,90 ^a	14,32 ^a	
30						15,02 ^b	15,18 ^b	15,43 ^b	15,68 ^a	15,87 ^a	16,15 ^a	16,59 ^a	14,39
31									17,98 ^b	18,33 ^b	18,43 ^a	18,74 ^a	
32				13,78 ^b	13,53 ^b	13,35 ^b	12,98 ^a	12,72 ^a	12,68 ^a	12,59 ^a	12,68 ^a	12,80 ^a	
33						14,84 ^b	14,70 ^b	14,63 ^a	14,69 ^a	14,84 ^a	15,12 ^a	15,51 ^a	14,89
34						15,20 ^b	15,13 ^b	15,16 ^b	15,27 ^a	15,31 ^a	15,51 ^a	15,89 ^a	
35							15,66 ^b	15,68 ^b	15,78 ^a	15,82 ^a	16,05 ^a	16,39 ^a	
36								16,67 ^b	17,01 ^b	17,28 ^a	17,60 ^a	18,06 ^a	
37								16,92 ^b	17,27 ^b	17,48 ^a	17,82 ^a	18,34 ^a	15,19
38										18,86 ^b	19,16 ^a	19,74 ^a	
39										19,28 ^b	19,69 ^b	20,30 ^a	18,6f
40	11,40 ^b	11,16 ^a	10,97 ^a	10,83 ^a	10,67 ^a	10,47 ^a	10,17 ^a	10,04 ^a	9,98 ^a	9,90 ^a	9,94 ^a	9,95 ^a	
41				13,92 ^b	13,89 ^b	13,92 ^b	13,98 ^b	14,18 ^a	14,51 ^a	14,73 ^a	14,99 ^a	15,42 ^a	
42								16,62 ^b	16,94 ^b	17,10 ^a	17,23 ^a	17,48 ^a	
43							16,12 ^b	16,41 ^b	16,88 ^b	17,36 ^a	17,73 ^a	18,40 ^a	
44									17,52 ^b	17,96 ^a	18,33 ^a	18,94 ^a	
45												21,93 ^c	
46												22,5 ^c	23,6 ^e

La numérotation correspond à celle du tableau 28 : N° 45 : anilino-2 pyridine. N° 46 : diphenylamine.

a) valeurs déterminées en milieu tamponné. b) Mesure de pK_a par action directe de la soude diluée (spectrophotométrie) d'où l'on déduit pK_a . c) valeurs déterminées à $20^\circ C$ à l'électrode d'hydrogène. d) Réf. 71 (contre 10,55 Réf. 73 et 10,67 Réf. 75) a e) valeur déterminée à $25^\circ C$ à l'électrode d'hydrogène : Réf. 20. f) Réf. 24 a g) mesures effectuées à $25^\circ C$ à l'électrode de verre : Réf. 60 a et 79.

diphénylamine dont nous avons pu mesurer l'acidité dans le mélange contenant 95,5 % de DMSO en masse. En revanche, il n'existe aucune relation satisfaisante entre les acidités déterminées dans le DMSO anhydre au moyen d'une électrode de verre [60a-79] et celles que nous avons mesurées dans les mélanges. Les courbes $pK_a = f(\% \text{ DMSO})$ présentent en quelque sorte une discontinuité (fig. 19) et les écarts relevés augmentent régulièrement avec l'alcalinité du milieu pour atteindre 4 unités pK avec la chloro-4 nitro-2 aniline. Ces divergences ont probablement leur origine dans un fonctionnement non réversible de l'électrode de verre dans les milieux très alcalins riches en DMSO ; dans les mélanges les plus riches en DMSO, la courbe d'étalonnage de l'électrode de verre s'écarte de la réversibilité dès que le pS^+ du milieu dépasse environ 13,5 (voir plus loin fig. 27).

2°) Influence du DMSO :

L'augmentation de la teneur du milieu mixte en diméthylsulfoxyde engendre des variations de pK_a très différentes selon la nature et le nombre des substituants de l'amine aromatique (fig. 20). Ainsi, contrairement aux composés monosubstitués, qui sont des acides relativement faibles et qui présentent une augmentation du pK_a semblable à celle des indoles (cf. fig. 11), les dérivés dinitro-substitués se caractérisent par une variation d'acidité beaucoup moins importante ; pour certains de ces composés (indicateurs 28 et 32), la constante K_a subit même une notable augmentation avant de passer par un maximum. Une nouvelle substitution accroît l'ampleur de ce phénomène : on relève une diminution de 2,5 unités du pK_a des trinitro-2,4,6 diphénylamines (indicateurs 25-26-27) entre l'eau et le mélange titrant 90 % de DMSO ; dans ce milieu, l'ionisation partielle de la fonction amine en l'absence de toute base ne peut d'ailleurs être rétrogradée qu'au moyen des tampons $Cl \text{ CH}_2\text{COOH} / Cl \text{ CH}_2\text{COO}^-$.

Une telle variation d'acidité relative, correspondant à des acides d'un même type $(\text{>}\ddot{\text{N}}-\text{H} \rightleftharpoons \text{>}\ddot{\text{N}}-\ominus)$ est considérable et implique une stabilisation des anions amidures par le DMSO, stabilisation d'autant plus grande que leur charge est plus délocalisée. Cette conclusion qui exclut pour ces composés toute possibilité d'existence d'une corrélation générale $pK_a^S = f(pK_a^E)$ analogue à celles que nous avons décrites pour les phénols, les indoles ou les acides carboxyliques, est en accord avec les observations faites par PARKER

FIG.19

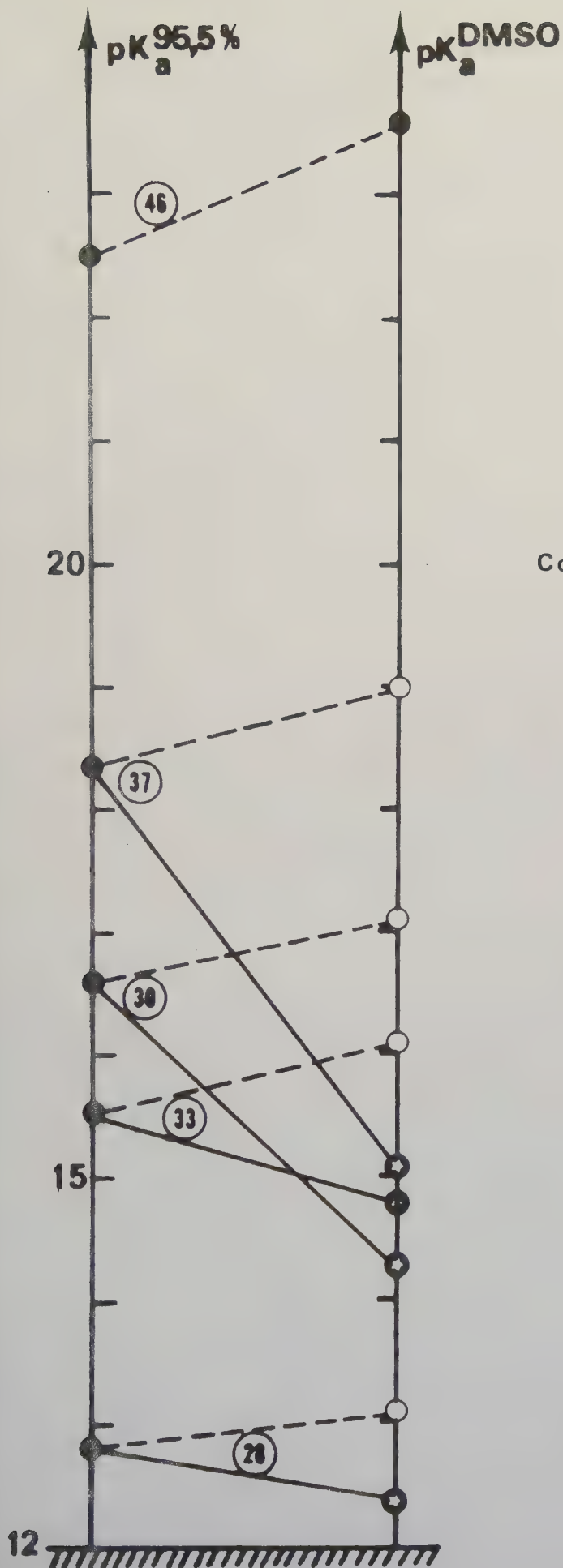
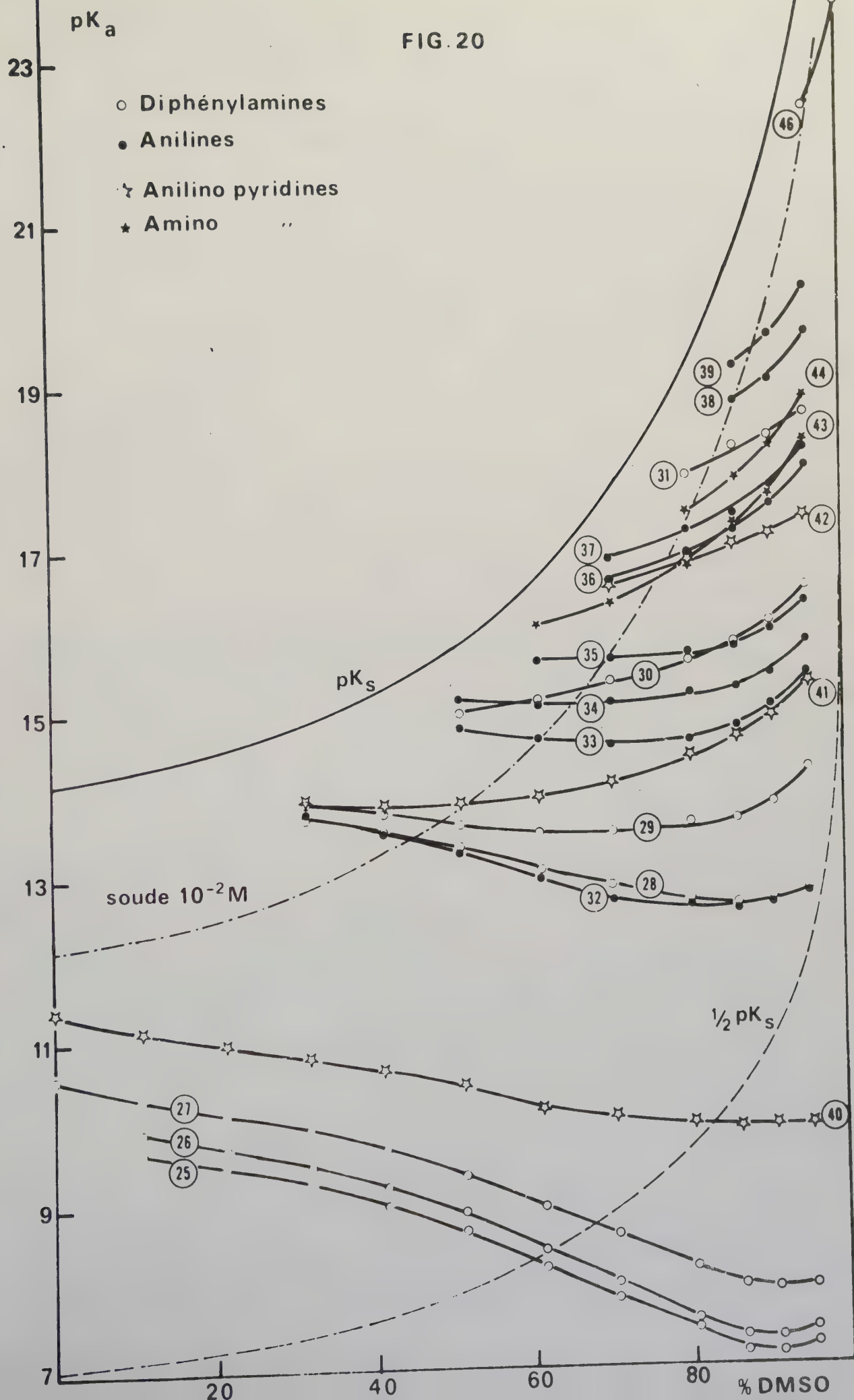




FIG. 20





dans les divers solvants dipolaires aprotiques [38]. Cet auteur a en effet montré que, contrairement aux petits anions à charge très localisée comme les ions OH^- ou les ions alkoxydes en général, les gros anions polarisables sont mieux solvatés par les solvants dipolaires aprotiques tels que le DMSO, le DMF, l'HMPT, que par les solvants protiques comme l'eau ou le méthanol [5-38-80]. Des résultats analogues ont été obtenus au laboratoire lors de l'étude de la formation des complexes de Meisenheimer dans les mélanges CH_3OH -DMSO ou H_2O -DMSO [40-41-84].

Une analyse plus approfondie des tracés $\text{pK}_a = f(\% \text{ DMSO})$ permet néanmoins de dégager quelques observations plus précises concernant le comportement relatif de ces diverses anilines et diphényl amines substituées. On relève ainsi des équidistances significatives entre les tracés relatifs à la trinitro-2,4,6 diphénylamine et à ses dérivés para et métachlorés (indicateurs 25-26-27) ; l'introduction d'un chlore sur les sommets -4' et -3' de la picrylaniline s'accompagne en effet d'une augmentation d'acidité constante sur toute la gamme des mélanges et respectivement égale à 0,5 et 0,7 unité pK.

Contrairement aux indicateurs trinitrés qui sont tous des diphényl amines, les indicateurs mono et dinitrés comportent également des dérivés de l'aniline. Il est ainsi possible d'apprécier l'influence de la substitution d'un groupement phényle à un proton aminé de l'aniline sur l'acidité de ces composés. Comme on pouvait s'y attendre, puisque la délocalisation de la charge négative est évidemment plus intense dans un anion diphénylamidure que dans un anion amidure, il en résulte une exaltation de l'acidité d'autant plus accentuée que la teneur du milieu en DMSO est plus élevée : tableau 32.

TABLEAU 32

Influence de la N-phényl substitution sur l'acidité des anilines

Anilines	% DMSO en masse			H_2O	MeOH (MeOK)
	95,5	86,5	61,2		
Nitro-2 aniline	1,00	0,53	-	-	$\approx 0,9^b$
Nitro-4 aniline	3,71	3,41	-	-	$\approx 2,8^b$
Amino-2 nitro-3 pyridine	1,46	0,86	-	-	-
Amino-2 nitro-5 pyridine	2,98	2,63	2,14	-	-
Dinitro-2,4 aniline	2,68	2,19	1,61	-	$\approx 1,2^b$
Trinitro-2,4,6 aniline	-	-	-	$3,07^a$	-
a) $\text{pK}_a^{\text{H}_2\text{O}}$ (picramine) = 13,64 Réf. 83 - b) Réf. 82					

L'influence du DMSO sur la solvation de ces anions fortement polarisables est donc réellement très sensible et il est fort probable que les divergences de comportement que nous obtenons entre des indicateurs de structure à priori voisines comme la dinitro-4,4' diphénylamine et la dinitro-2,4 diphénylamine ont leur origine dans ce phénomène. Il est en effet remarquable que les acidités de ces deux composés diffèrent de 1,5 unité pK dans un mélange à 95,5 % de DMSO en masse alors que dans l'eau, les alcools (MeOH, EtOH, iPrOH) et les milieux mixtes correspondants, l'écart est pratiquement constant et voisin de 0,3 unité pK. Ces résultats suggèrent que la conformation de l'ion amidure est plus propice à la délocalisation de la charge négative dans la dinitro-2,4 diphénylamine que dans la dinitro-4,4' diphénylamine.

Les ortho et paramononitranilines forment une famille relativement homogène avec leurs dérivés monochlorés ($\Delta pK_{S_1}^{S_2} = pK_a^{S_2} - pK_a^{S_1} \simeq C^{te}$) mais non avec leurs homologues dichlorés (tableau 33).

Tableau 33

Indicateur	N°	$\Delta pK_{86,4}^{95,5}$	$\Delta pK_{70,5}^{95,5}$	Variations d'acidité dans le milieu contenant 95,5% de DMSO
Nitro-4 aniline	39	1,02	-	
Nitro-2 aniline	38	0,88	-	
Chloro-2 nitro-4 aniline	36	0,78	1,39	
Chloro-4 nitro-2 aniline	37	0,86	1,42	
Dichloro-2,6 nitro-4 aniline	34	0,58	0,73	
Dichloro-4,6 nitro-2 aniline	35	0,57	0,71	

L'analogie constatée doit cependant être considérée avec une certaine réserve car la comparaison des divers composés ne peut s'effectuer que dans un nombre assez restreint de mélanges. Sur ce point, il est intéressant de signaler l'exemple de l'anilino-4 dinitro-3,5 pyridine (N° 40) dont le comportement apparaît identique à celui des trinitro diphénylamines jusque dans un mélange à 40 % de DMSO en masse et s'en différencie ensuite très nettement.

Les indicateurs pyridiniques utilisés ne sont pas en nombre suffisant pour qu'il soit possible de dégager des informations très précises sur leur comportement. Nous noterons simplement que l'augmentation d'acidité qui accompagne l'introduction d'un azote intra-

cyclique dans le cycle nitré est assez important (tableau 34) et conforme aux observations de la littérature.

TABLEAU 34

Augmentations d'acidité qui résultent de l'introduction d'un azote intracyclique en ortho de la fonction amine, sur quelques anilines et diphénylamines

% DMSO en masse	95,5	86,4	61,2
Diphénylamine	$\simeq 0,6$	-	-
Nitro-4 diphénylamine	1,17	1,14	1,20
Nitro-2 diphénylamine	1,26	1,23	-
Nitro-4 aniline	1,90	1,92	-
Nitro-2 aniline	0,80	0,90	-



C H A P I T R E I V

ETUDE D'ACIDES POLYNITRODIPHENYLAMINES CARBOXYLIQUES



En raison de l'insolubilité de la plupart des nitranilines et nitrodiphénylamines usuelles dans les solutions aqueuses d'hydroxydes alcalins, il n'est pas possible de construire une fonction d'acidité H_- relative à ces composés et par suite de mesurer directement leur acidité. Dans ces conditions, il est donc difficile de discuter la validité des

$pK_a^{H_2O}$ obtenus par STEWART [73-76] en étudiant l'ionisation de ces indicateurs dans divers mélanges eau-DMSO contenant une même concentration d'hydroxyde de tétraméthylammonium. Les divergences très importantes que nous venons de mettre en évidence dans le comportement de ces indicateurs et qui accompagnent la variation de la teneur en DMSO suggèrent néanmoins que la signification thermodynamique de la fonction H_- décrite par cet auteur est contestable puisque le critère principal indispensable à toute construction correcte d'une fonction d'acidité n'est pas respecté. Afin d'élucider cette question essentielle, puisque les indicateurs aminés sont les plus utilisés dans les nombreux systèmes acido-basiques actuellement étudiés, nous avons pensé qu'il était préférable de reporter cette discussion au niveau des équilibres AH^-/A^- correspondant à l'ionisation du groupement aminé de divers acides carboxyliques dérivés des nitranilines et nitrodiphénylamines précédemment étudiées. Il existe en effet de très grosses différences entre les $pK_a^{H_2O}$ de ces indicateurs obtenus par STEWART [75] suivant une méthode analogue à celle utilisée pour les substrats neutres et ceux que nous avons récemment déterminés directement dans les solutions d'hydroxydes alcalins en mettant à profit l'augmentation de solubilité résultant de la présence initiale d'un groupement carboxylate [70].

En dehors du fait qu'une telle étude nous a permis de préciser les données que nous avons recueillies avec les substrats neutres concernant la solvation des anions à charge délocalisée dans les solvants dipolaires aprotiques, elle nous a parallèlement apporté d'intéressantes informations sur l'influence exercée par un substituant carboxylate ou carboxylique sur l'acidité du groupement aminé en fonction de la teneur en DMSO des mélanges. A cet égard, nous avons, afin d'obtenir des résultats assez facilement analysables, limité notre étude à des acides nitrodiphénylamines carboxyliques dont le groupement-COOH est situé sur le cycle non nitré.

I- Détermination des constantes d'acidité :

Compte tenu de leur caractère anionique, la force ionique des milieux étudiés influence notablement l'équilibre d'ionisation de ces indicateurs qui s'écrit :



et pour déterminer les constantes d'acidité correspondantes, nous avons dû apporter certaines variantes aux deux procédés précédemment décrits lors de l'étude des substrats neutres.

1°) Détermination des acidités dans les solutions diluées de base forte :

Bien que les concentrations de soude utilisées pour suivre l'ionisation d'un indicateur dans un mélange donné soient en général assez faibles, les variations des quantités $\frac{1}{d-di_1}$ en fonction de l'inverse de la concentration de base introduite ne suivent pas une loi linéaire (fig. 21) car le terme des coefficients d'activité n'est pas assimilable à l'unité :

$$\frac{1}{d-di_1} = \frac{1}{di_2-di_1} \left[1 + \frac{1}{K_b [S^-]} \cdot \frac{\gamma_{A^{=}}}{\gamma_{AH^-} \cdot \gamma_{S^-}} \right]$$

$$\begin{cases} di_1 : \text{absorption du monoanion pur} \\ di_2 : \text{absorption du dianion pur} \\ d : \text{absorption du mélange} \end{cases}$$

Nous avons donc déterminé les constantes d'acidité par extrapolation à force ionique nulle de la quantité :

$$\log \frac{|A^{=}|}{|AH^-|} - \log |S^-| = -pK_b - \log \frac{\gamma_{A^{=}}}{\gamma_{AH^-} \gamma_{S^-}} \quad (24) \quad \frac{|A^{=}|}{|AH^-|} = \frac{d-di_1}{di_2-d} = r$$

et à cet égard, nous constatons que seules les extrapolations en fonction

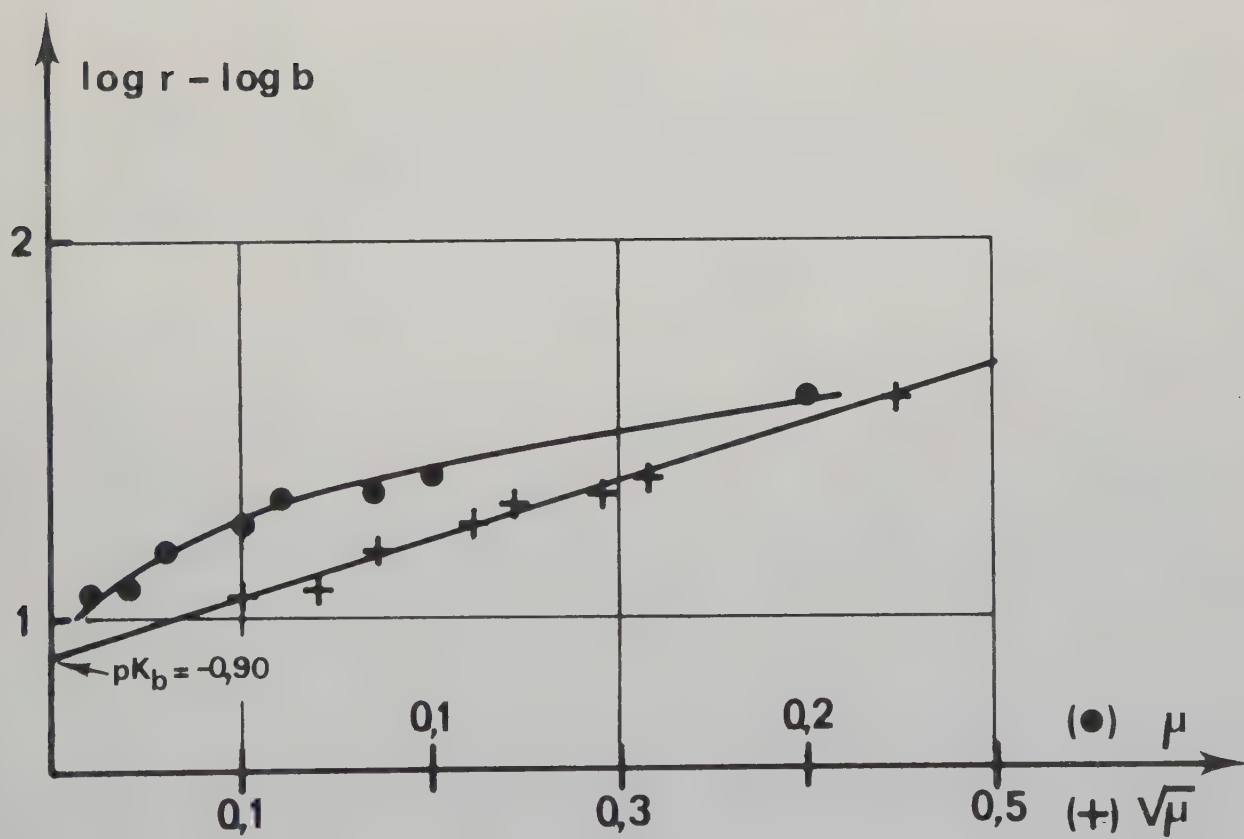
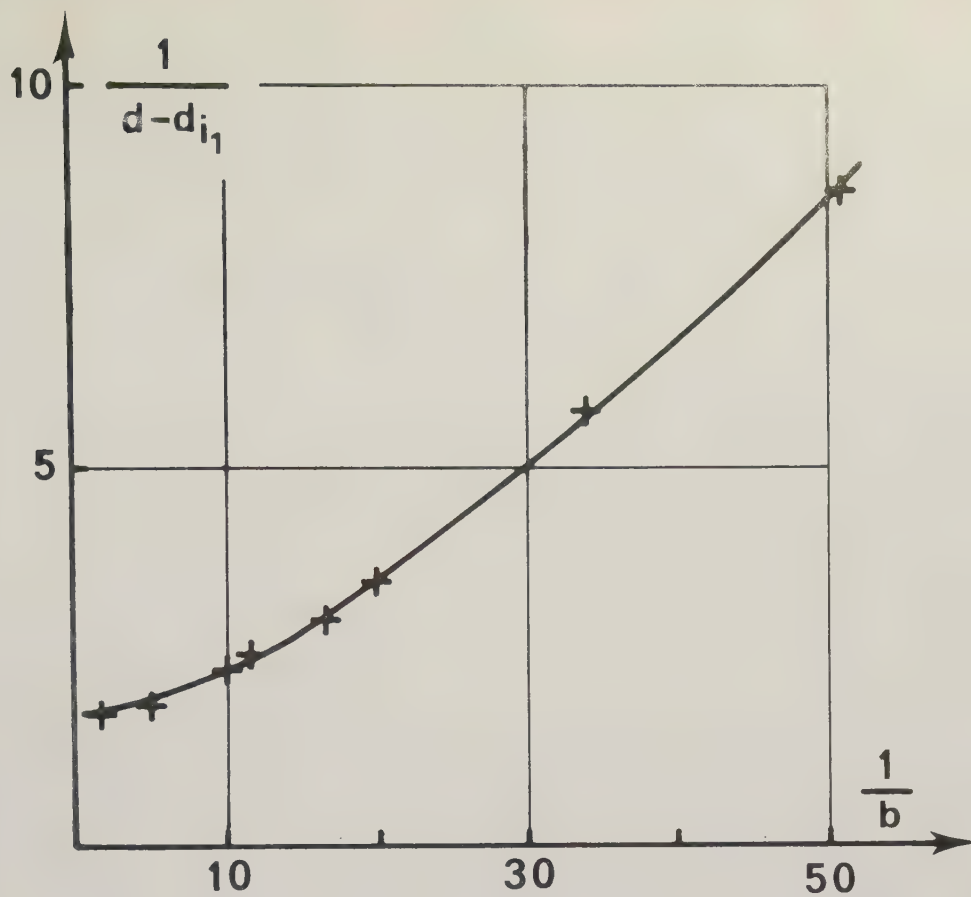


FIG. 21

Ionisation de l'anion dinitro-2,4 diphenylamine carboxylate-2'
dans le milieu contenant 61,2% de DMSO.



de la racine carrée de la force ionique conduisent à des tracés linéaires (fig. 21). Ce résultat rejoint les observations faites dans l'eau [70] et dans le méthanol [68] et permet de poser :

$$\log \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH} \gamma_{S^-}} = - C \sqrt{\mu} \quad (25)$$

La valeur de la constante C s'identifie à la pente positive des droites. Bien que la détermination expérimentale de ces pentes ne soit pas très précise, l'examen de l'ensemble des valeurs de C obtenues pour les divers indicateurs conduit à différencier les composés carboxylés dérivant d'un même substrat neutre en deux groupes. Dans un mélange solvant de composition donnée, les extrapolations relatives aux diphenylamines orthocarboxylées se caractérisent, en effet, par des pentes très différentes de celles observées pour leurs homologues méta et para carboxylés. Pour illustrer ce phénomène, nous avons détaillé dans le tableau 35 a les résultats correspondant aux divers acides nitro-4 diphenylamine carboxyliques, chlorés ou non, et rassemblé dans le tableau 35 b les valeurs moyennes de la constante C obtenues dans les séries dinitrées et aza nitrées.

L'importance des écarts entre les constantes C ainsi calculées interdit donc un calcul "à priori" du terme des coefficients d'activité de l'équation 24 à l'aide de la formule simplifiée de DEBYE-HUCKEL :

$$\log \gamma_{Z^+} = - B Z^2 \sqrt{\mu}$$

dans laquelle le coefficient B est estimé à partir d'électrolytes à charges très localisées (HCl, NaOH). Un tel calcul conduirait en effet à identifier la constante C au coefficient 2 B ce qui serait contraire aux résultats expérimentaux (tableaux 35). En revanche, dans la mesure où nous avons montré que les coefficients d'activité des ions amidures A^- , dont la charge est pourtant relativement dispersée, peuvent être estimés à partir de l'expression simplifiée de DEBYE-HUCKEL, il est raisonnable d'admettre que cette estimation s'applique également aux coefficients d'activité des monoanions carboxylates AH^- , (exception faite des orthocarboxylates qui seront examinés séparément), puisque ces anions présentent une charge négative beaucoup plus localisée. Les écarts relevés dans un même mélange entre les pentes relatives

TABLEAU 35 a

Valeurs numériques des constantes C et C' correspondant aux dérivés carboxylés de la nitro-4 diphénylamine.

N°	Substituants	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
60	carboxy-4'	0,32 ^a	0,57 ^a	1,0 ^a	2,9 ^b	4,3 ^b	4,3 ^b	3,8 ^b
61	carboxy-4' chloro-3'	0,35 ^a	0,57 ^a	0,9 ^a	2,7 ^b	4,1 ^b	4,2 ^b	3,9 ^b
62	carboxy-3' chloro-4'	0,35 ^a	0,57 ^a	1,2 ^a	2,8 ^b	4,3 ^b	4,2 ^b	4,0 ^b
63	carboxy-2'					2,3 ^a	6,1 ^a	20 ^a 13,6 ^b
64	carboxy-2' chloro-5'				0,32 ^a	2,3 ^a	5,5 ^a	13,0 ^b
65	carboxy-2' chloro-4'				0,36 ^a	2,3 ^a	5,5 ^a	13,0 ^b

TABLEAU 35 b

Valeurs moyennes des constantes C et C' en fonction de la structure des indicateurs

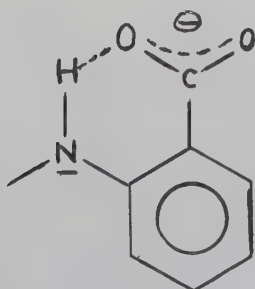
Diphénylamines	21,2	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
<u>Dinitro-2,4</u>										
m,p-COO ⁻	0,6 ^a	0,4 ^a	0,7 ^a	2,2 ^a	3,7 ^b	5,1 ^b	4,5 ^b	4,4 ^b	3,0 ^b	3,0 ^b
o-COO ⁻				1,0 ^a	1,9 ^a	4,5 ^a	6,2 ^b	8,5 ^b	10,2 ^b	12,2 ^b
<u>Aza-2 nitro-4</u>										
m,p-COO ⁻		0,6 ^a	0,9 ^a	1,3 ^a	2,7 ^a	3,7 ^b	5,3 ^b	5,5 ^b	5,7 ^b	5,5 ^b
o-COO ⁻						0,23 ^a	3,0 ^a	5,9 ^a	13 ^b	17 ^b
<u>Aza-2 nitro-6</u>										
p-COO ⁻						0,22 ^a	2,5 ^a	3,9 ^a	9,0 ^b	11 ^b
<u>Nitro-4</u>										
m,p-COO ⁻				0,34 ^a	0,57 ^a	1,1 ^a	2,8 ^b	4,2	4,2 ^b	3,9 ^b
o-COO ⁻							0,34 ^a	2,3 ^a	5,7 ^a	13,2 ^b

a) Valeurs des constantes C extrapolées (dans les solutions de base forte):
relation 25.

b) Valeurs des constantes C' (extrapolées dans les solutions tamponnées):
relation 27.

à l'ionisation des divers acides nitrodiphénylamine méta et para carboxyliques seraient donc uniquement dûs au dianion A^{2-} et probablement à l'influence mutuelle des deux charges négatives, l'une localisée, l'autre délocalisée. En conséquence, si la linéarité des extrapolations $\log r - \log |S^-| = f(\sqrt{\mu})$ précédentes, de pentes positives, permet encore d'exprimer simplement le logarithme des coefficients d'activité individuels de ces dianions, à l'aide d'une loi de type DEBYE-HUCKEL : $\log \gamma_Z = -B' Z^2 \sqrt{\mu}$, la constante de proportionnalité B' , caractéristique du milieu et de la température variera cependant avec la structure du dianion. L'étude des indicateurs dans les solutions tamponnées conduira d'ailleurs au même résultat.

Le comportement très particulier des dérivés ortho carboxylés et notamment celui de l'acide nitro-4 diphénylamine carboxylique -2' dont le tracé $\log r - \log |S^-| = f(\sqrt{\mu})$ se caractérise dans le mélange titrant 95,5 % de DMSO par une pente considérable (tableau 35 a) s'explique par l'existence de certains facteurs structuraux propres à ces composés. Dans le dianion amidure A^{2-} , la présence du groupement $-COO^-$, situé en ortho de l'azote digonal perturbe, en effet, le recouvrement des orbitales p de l'azote, recouvrement qui est maximum lorsque les cycles benzéniques sont perpendiculaires [74]. Quant au monoanion ortho carboxylate AH^- , diverses études réalisées soit dans l'eau [75-70], soit dans le méthanol [68], montrent que le proton aminé est engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire avec le substituant carboxylate adjacent ce qui lui confère une mobilité notablement plus faible que celle du N H des acides méta et para homologues. Si les résultats obtenus dans les mélanges eau-DMSO confirment cette situation l'augmentation régulière du ΔpK_a qui sépare un dérivé ortho carboxylé de son isomère para ou méta carboxylé, implique un renforcement très notable, par le DMSO, du lien hydrogène intramoléculaire :



En conséquence, la stabilisation de ces anions, qui résulte de l'apparition progressive de ce "troisième cycle", est de nature à modifier considérablement la structure de ces ions et nous pensons que la croissance plus importante avec la teneur en solvant organique, des pentes d'extrapolation relatives à ces composés, est essentiellement due à ce phénomène.

2°) A partir des solutions tamponnées :

La constante d'acidité de l'indicateur AH^- est reliée au pS^+ de la solution tamponnée par la relation 26 :

$$pK_a^{AH^-} = pS_{\text{tampon}}^+ - \log r - \log \frac{\gamma_A^-}{\gamma_{AH^-}} \quad (26)$$

mais, en raison de l'impossibilité de calculer le terme groupant les coefficients d'activité, nous avons obtenu le $pK_a^{AH^-}$ par extrapolation à force ionique nulle de l'expression :

$$pS_{\mu}^+ - \log r = pK_a^{AH^-} + \log \frac{\gamma_A^-}{\gamma_{AH^-}} \quad (27)$$

Ce procédé nécessite donc la détermination spectrophotométrique du rapport d'ionisation r à plusieurs concentrations en tampon, et le calcul de l'activité du proton solvaté dans le milieu de force ionique μ , a été effectué à partir du pS^+ mesuré à l'électrode d'hydrogène (cf. tableau 8) ; cette correction très faible dans le cas TH/T^- : $B(0,1 - \sqrt{\mu})$, est plus importante pour les tampons dianioniques 9 et 10 : $pS_{\mu}^+ = pS_{0,04}^+ + 3 B(0,2 - \sqrt{\mu})$.

L'expérience montre qu'à nouveau, seules les extrapolations en fonction de $\sqrt{\mu}$ sont linéaires mais, nous devons noter que les acides orthocarboxyliques s'écartent beaucoup plus rapidement de la linéarité que les autres indicateurs (fig. 22). Les pentes négatives -C' des droites dont les valeurs sont réunies dans les tableaux 35, justifient les observations que nous avons faites dans la soude diluée : l'influence très importante de la force ionique du tampon sur les équilibres d'ionisation se caractérise en particulier, dans le cas des dérivés orthocarboxylés, par une modification considérable du rapport des formes acide-base de l'indicateur comme en témoigne la figure 23, relative à l'acide dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-2' (composé 51). Dans le milieu contenant 95,5 % de DMSO, l'ionisation de cet

FIG.22

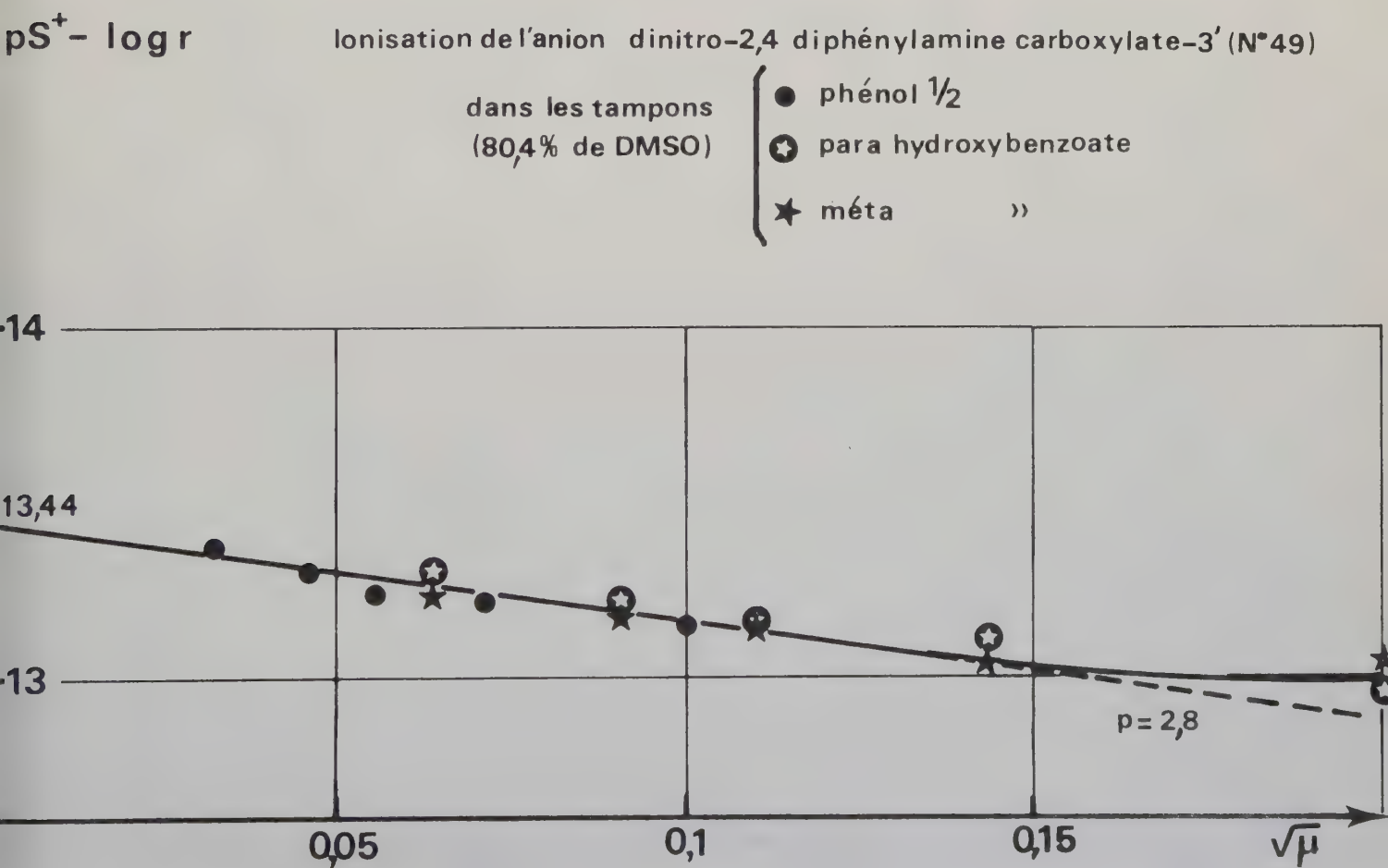
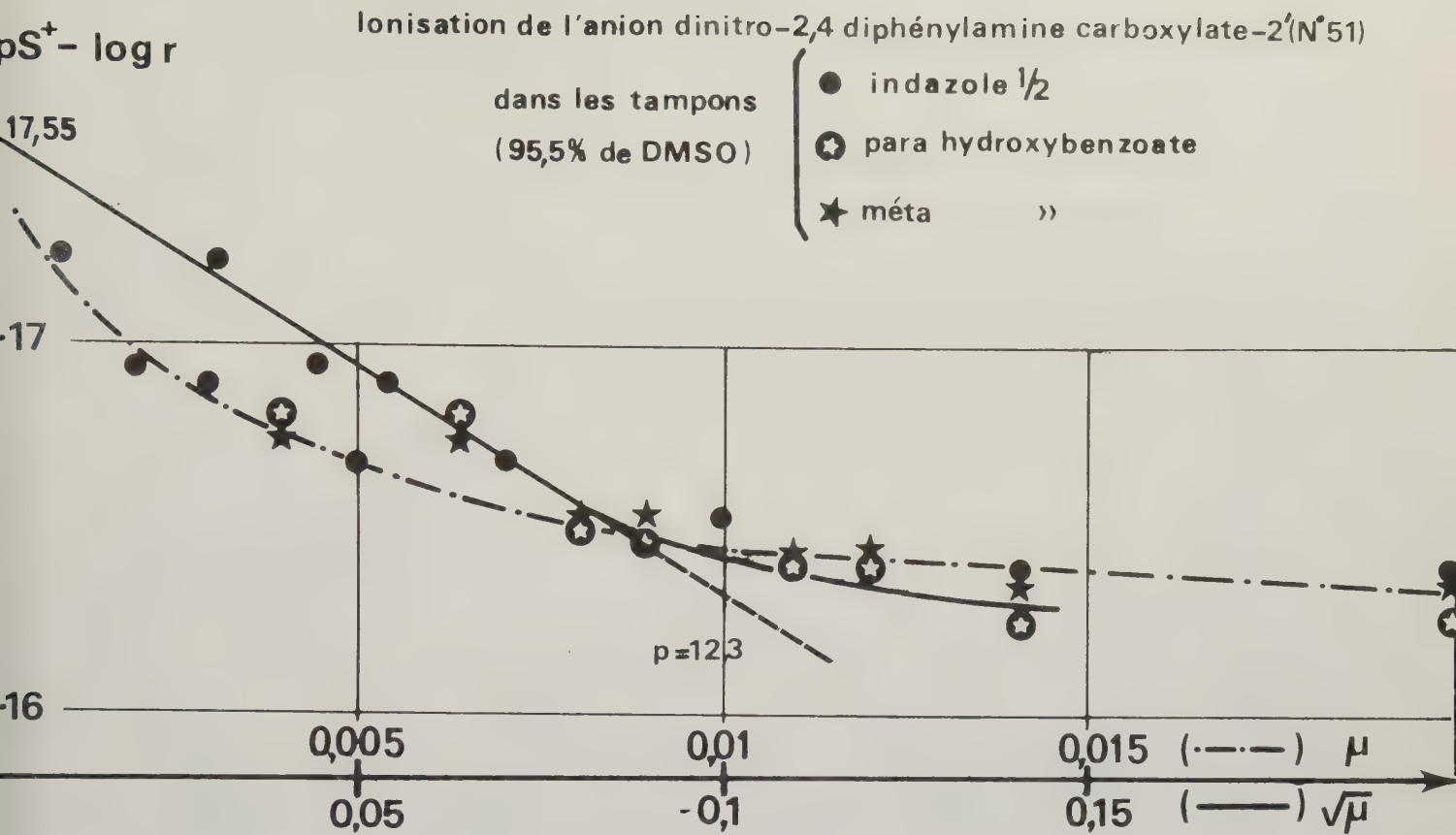
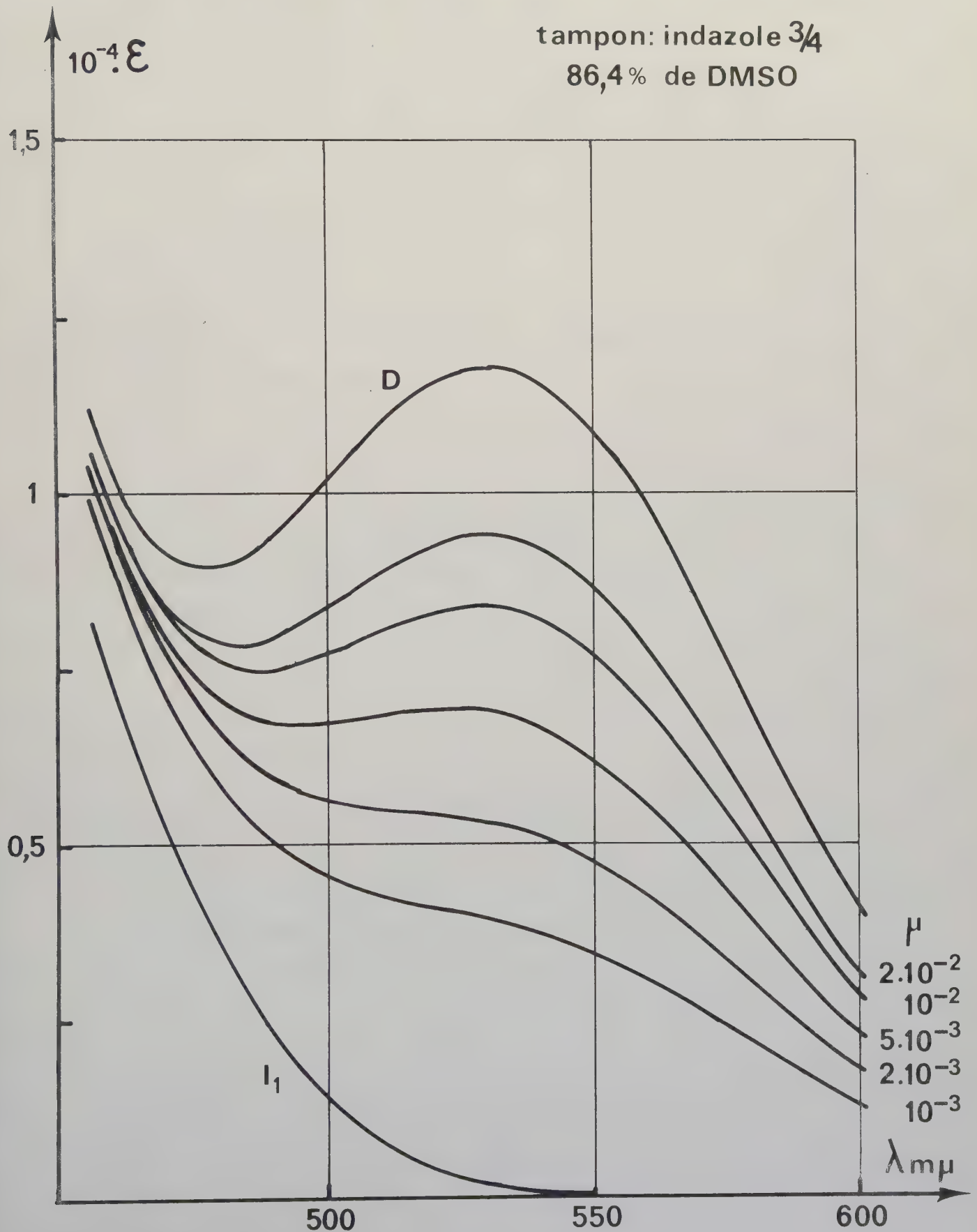


FIG.23

Influence de la force ionique (μ) sur l'ionisation
de l'anion dinitro-2,4 diphénylamine carboxylate-2'.



indicateur se situe dans la zone d'acidité recouverte par les tampons dianioniques, dérivés des acides méta et para hydroxybenzoïques : on constate que les variations du rapport d'ionisation qui reflètent alors celles du terme contenant les coefficients d'activité de l'expression suivante dont les trois premiers termes sont constants, sont encore très sensibles à la force ionique (tableaux 36)

$$\log r = pK_a^{TH^-} - pK_a^{AH^-} + \log \frac{|T^-|}{|TH^-|} + \log \frac{\gamma_{T^-}}{\gamma_{A^-}} \frac{\gamma_{AH^-}}{\gamma_{TH^-}}$$

Il en résulte que le terme groupant les coefficients d'activité n'est pas assimilable à l'unité en dépit de sa symétrie et que, par conséquent, les coefficients d'activité des ions de même charge A^- et T^- d'une part, AH^- (orthocarboxylate) et TH^- d'autre part ne sont pas identiques*. Ce résultat est donc particulièrement significatif de l'influence de la délocalisation de la charge négative des dianions dérivés de la diphenylamine sur les coefficients d'activité correspondants.

Le tableau 36 c rapporte également les résultats correspondant à l'ionisation de l'acide 51, réalisée à l'aide du couple indazole/indazolate. L'excellente cohérence, qui existe entre les extrapolations $pS^+ - \log r = f(\sqrt{\mu})$ obtenues à partir des deux types de tampons : phénol/phénate et indole/indolate, permet d'exclure toutes possibilités d'associations entre les ions de l'indicateur et les espèces présentes dans la solution tamponnée (cf. fig. 22). Nous avons d'ailleurs vérifié ce résultat en contrôlant que le remplacement, à μ constant, d'une partie du tampon par un électrolyte indifférent, ne modifie pratiquement pas l'ionisation de l'indicateur.

3°) Détermination du rapport d'ionisation $\frac{|A^-|}{|AH^-|}$

Le calcul du rapport d'ionisation $r = \frac{\epsilon - \epsilon_{i1}}{\epsilon_{i2} - \epsilon}$, indispensable à l'emploi des deux procédés que nous venons de décrire, s'effectue comme pour les substrats neutres homologues, en mesurant au spectrophotomètre les coefficients d'absorption du monoanion carboxylate ϵ_{i1} ,

* En ce qui concerne les dérivés méta et para carboxylés, pour lesquels $\gamma_{AH^-} \simeq \gamma_{TH^-}$, nous avons pu vérifier que l'influence de la concentration des tampons dianioniques sur le rapport d'ionisation, qui s'exerce alors par l'intermédiaire du quotient $\frac{\gamma_{T^-}}{\gamma_{A^-}}$, est beaucoup plus faible.

TABLEAUX 36

Ionisation de l'acide dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-2^e (N° 51) dans le milieu titrant 95,5 % de DMSO.

$$di_1 = 0,018$$

$$B \simeq 0 \quad \lambda = 530 \text{ m}\mu$$

$$di_2 = 0,675$$

a) Tampon para hydroxybenzoate (N° 9)

μ	$\sqrt{\mu}$	pS ⁺	d	log r	pS ⁺ - log r
4 .10 ⁻³	6,33.10 ⁻²	16,03	0,116	- 0,76	16,79
8	8,95	"	0,199	- 0,42	16,45
1,2.10 ⁻²	1,1 .10 ⁻¹	"	0,222	- 0,35	16,38
2	1,41	"	0,273	- 0,20	16,23

b) Tampon méta hydroxybenzoate (N° 10)

μ	$\sqrt{\mu}$	pS ⁺	d	log r	pS ⁺ - log r
4 .10 ⁻³	6,33.10 ⁻²	16,98	0,445	0,27	16,72
8	8,95	"	0,505	0,46	16,52
1,2.10 ⁻²	1,1 .10 ⁻¹	"	0,533	0,56	16,42
2	1,41	"	0,555	0,65	16,33

c) Tampon indazole 1/2 (N° 20)

μ	$\sqrt{\mu}$	pS ⁺	d	log r	pS ⁺ - log r
10 ⁻³	3,16.10 ⁻²	17,07	0,295	- 0,14	17,21
2	4,47	"	0,402	0,15	16,92
3	5,48	"	0,415	0,19	16,88
5	7,07	"	0,488	0,40	16,67
10 ⁻²	10 ⁻¹	"	0,530	0,55	16,52
2	1,41	"	0,564	0,69	16,38

du monoanion amidure ϵ_{i_2} et de leur mélange ϵ , à une même longueur d'onde. Notons toutefois que l'absorption du monoanion ϵ_{i_1} diffère parfois notablement de celle de l'acide carboxylique, ce qui nous a conduit à effectuer cette détermination dans une solution tamponnée convenablement choisie. L'obtention directe de ϵ_{i_2} est quelquefois difficile lorsque l'alcalinité des solutions diluées de base forte n'est pas suffisante pour ioniser complètement l'indicateur, ou quand une ionisation successive vient perturber l'équilibre étudié : nous avons alors estimé le coefficient d'absorption du dianion par extrapolation des courbes $\epsilon = f(b)$ ou des tracés non linéaires $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_{i_1}} = f\left(\frac{1}{b}\right)$; la cohérence entre les pentes d'extrapolation relatives à des indicateurs très voisins constitue d'ailleurs un contrôle à posteriori, de l'exactitude du ϵ_{i_2} ainsi extrapolé.

II- Résultats expérimentaux :

Les caractéristiques spectrales des mono et dianions correspondant aux diverses polynitro diphénylaminés étudiées sont réunies dans le tableau 37. A l'exception des acides trinitro-2,4,6 diphénylaminés carboxyliques qui feront l'objet d'une étude particulière, les constantes d'acidité des indicateurs numérotés de 47 à 65, qui ont été obtenues par les méthodes précédemment décrites, sont rassemblées dans le tableau 38. A titre d'exemple, nous présentons dans les tableaux 39 et 40, les mesures expérimentales relatives aux acides aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxylique-4' (indicateur 54) et chloro-5' aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxylique-2' (indicateur 57) effectuées à 470 m μ . Ces mesures conduisent à des extrapolations linéaires comme en témoignent les figures 24, 25 et 26 qui comportent également les tracés relatifs aux autres dérivés de l'anilino-2 nitro-5 pyridine. Les équidistances obtenues d'une part, entre les composés carboxylés en méta et para du -NH- (indicateurs 54, 55 et 56) et d'autre part, entre les acides ortho carboxyliques (indicateurs 57 et 58) sont excellentes. L'évolution des pentes avec la composition du mélange solvant justifie les observations précédentes.

TABLEAU 37

Caractéristiques spectrales des équilibres acide-base relatifs aux acides nitro-diphénylamine carboxyliques.

N°	Indicateur	Monoanion I ₁		Dianion		Point isobestique		S
		$\lambda_{\max}$	ϵ_{i_1}	$\lambda_{\max}$	ϵ_{i_2}	λ_{iso}	ϵ_{iso}	
47	Acide dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-4'	373	18250	430	19300	403	14000	51,
48	Acide chloro-3' dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-4'	367	16250	427	17700	399	12350	51,
49	Acide dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-3'	370	18900	427	21400	397	14400	51,
50	Acide chloro-4' dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-3'	370	18150	425	20000	402	13750	51,
51	Acide dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-2'	398	19450	420 530(b)	21500 11800	405	19100	86,
52	Acide chloro-5' dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-2'	390	17 700	420 515(b)	20000 12350	402	16350	51,
53	Acide chloro-4' dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-2'	395	25200	425 515(b)	25500 14550	410	22500	51,
54	Acide aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxylique-4'	397	21300	483	28200	432	12400	95,
55	Acide aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxylique-3'	400	20750	480	28400	432	12700	95,
56	Acide chloro-4' aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxylique-3'	383	19000	470(b)	26000	416	10900	31,
57	Acide chloro-5' aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxylique-2'	394	21700	465(b)	27000	425	13100	80,
58	Acide chloro-4' aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxylique-2'	398	23100	465(b)	28900	425	15600	70,
59	Acide aza-2 nitro-5 diphénylamine carboxylique-4'	430	7000	540(b)	8300	387 474	3750 3670	80,
60	Acide nitro-4 diphénylamine carboxylique-4'	410	20700	510(b)	29000	445	11500	61
61	Acide chloro-3' nitro-4 diphénylamine carboxylique-4'	407	20900	510(b)	33200	443	9900	70
62	Acide chloro-4' nitro-4 diphénylamine carboxylique-3'	410	22400	510(b)	32000	443	12400	70

TABLEAU 37 (suite)

N°	Indicateur	Monoanion I ₁		Dianion		Point isobestique		(a) S
		$\lambda_{\max}$	ϵ_{i_1}	$\lambda_{\max}$	ϵ_{i_2}	λ_{iso}	ϵ_{iso}	
63	Acide nitro-4 diphénylamine carboxylique-2'	422	22500	495(b)	31300	445	17100	80,4
64	Acide chloro-5' nitro-4 diphénylamine carboxylique-2'	415	20500	500(b)	31000	445	12100	91,0
65	Acide chloro-4' nitro-4 diphénylamine carboxylique-2'	420	24300	500(b)	34600	445	16900	91,0
66	Acide trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-4'	392(c)	15100(c)	456	24000	407(d)	14000(d)	91,0
67	Acide chloro-3' trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-4'	390(c)	14600(c)	454	24600	404(d)	13350(d)	95,5
68	Acide trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-3'	383(c)	13900(c)	455	22600	402(d)	12400(d)	95,5
69	Acide chloro-4' trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-3'	385(c)	14350(c)	450	22200	402(d)	13200(d)	95,5
70	Acide trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-2'	398(c)	16400(c)	442(e)	25400(e)	407(d)	15700(d)	95,5
71	Acide chloro-5' trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-2'	393(c)	15400(c)	438(e)	24300(e)	403(d)	15000(d)	95,5
72	Acide chloro-4' trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-2'	400(c)	16700(c)	440(e)	24700(e)	407(d)	16400(d)	95,5

a) Composition du mélange (en % de DMSO en masse) correspondant aux paramètres spectroscopiques

b) Longueur d'onde de mesure : 48(510 m μ) - 47, 49, 50(500 m μ) - 54, 55(470 m μ) - 66, 67(490 m μ *) - 68(450 m μ *) - 69(444 m μ *) - 70(465 m μ *) - 71(452 m μ *) - 72(459 m μ *)

* Cette valeur correspond au point isobestique : I₂ $\rightleftharpoons$ D

c) Paramètres relatifs à la molécule

d) Point isobestique : M $\rightleftharpoons$ I₂

TABLEAU 38

N°	0	21,3	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
47	14,28 ^c	13,65 ^a	13,50 ^a	13,30 ^a	13,21 ^a	13,10 ^b	13,06 ^b	12,98 ^b	13,04 ^b	13,05 ^b	13,18 ^b
48	-	13,33 ^a	13,17 ^a	13,04 ^a	12,88 ^a	12,77 ^b	12,70 ^b	12,70 ^b	12,65 ^b	12,71 ^b	12,94 ^b
49	14,57 ^c	-	13,85 ^a	13,67 ^a	13,61 ^a	13,52 ^b	13,50 ^b	13,44 ^b	13,50 ^b	13,55 ^b	13,65 ^b
50	-	13,69 ^a	13,51 ^a	13,28 ^a	13,23 ^a	13,14 ^b	13,03 ^b	13,05 ^b	12,94 ^b	13,06 ^b	13,27 ^b
51	-	-	-	-	-	15,75 ^a	15,96 ^a	16,52 ^a	16,90 ^b	17,22 ^b	17,55 ^b
52	-	-	-	-	14,96 ^a	14,98 ^a	15,25 ^a	15,55 ^b	15,71 ^b	16,05 ^b	16,65 ^b
53	-	-	-	-	15,08 ^a	15,13 ^a	15,37 ^a	15,80 ^b	15,98 ^b	16,29 ^b	16,86 ^b
54	14,42 ^c	-	13,88 ^a	13,92 ^a	13,99 ^a	14,15 ^a	14,50 ^b	15,01 ^b	15,22 ^b	15,60 ^b	16,12 ^b
55	14,62 ^c	-	14,05 ^a	14,09 ^a	14,17 ^a	14,38 ^a	14,65 ^b	15,16 ^b	15,48 ^b	15,85 ^b	16,42 ^b
56	-	-	13,74 ^a	13,78 ^a	13,83 ^a	13,95 ^a	14,27 ^b	14,72 ^b	15,04 ^b	15,42 ^b	15,98 ^b
57	-	-	-	-	-	-	16,71 ^a	17,72 ^a	18,48 ^a	19,40 ^b	20,25 ^b
58	-	-	-	-	-	-	16,63 ^a	17,66 ^a	18,42 ^a	19,35 ^b	20,17 ^b
59	-	-	-	-	-	-	16,41 ^a	17,03 ^a	17,50 ^a	17,95 ^b	18,45 ^b
60	15,59 ^c	-	-	-	15,08 ^a	15,23 ^a	15,57 ^a	16,05 ^b	16,30 ^b	16,68 ^b	17,12 ^b
61	-	-	-	-	14,82 ^a	14,92 ^a	15,21 ^a	15,64 ^b	15,87 ^b	16,24 ^b	16,66 ^b
62	-	-	-	-	14,98 ^a	15,16 ^a	15,46 ^a	15,90 ^b	16,20 ^b	16,62 ^b	17,06 ^b
63	16,20 ^c	-	-	-	-	-	-	-	19,60 ^a	20,28 ^a	21,40 ^b
64	-	-	-	-	-	-	-	18,18 ^a	18,96 ^a	19,56 ^a	20,70 ^b
65	-	-	-	-	-	-	-	18,36 ^a	19,08 ^a	19,67 ^a	20,83 ^b

a numérotation correspond à celle du tableau 37.

1) valeurs déterminées dans des solutions diluées de base forte

) " " en milieux tamponnés

) pK_a déterminé dans l'eau par fonction d'acidité : réf. 70.

TABLEAUX 39 a

Ionisation de l'anion aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxylique-4'
(indicateur 54) dans les solutions diluées de soude.

Milieu 31,7 %

$$\epsilon_{i_1}^{470} = 770 \quad \epsilon_{i_2}^{470} = 27\,500$$

b	ϵ^{470}	log r	log r - log b	$\sqrt{\mu}$
10^{-2}	3 870	- 0,883	1,117	10^{-1}
1,25	4 280	- 0,820	1,083	1,12
2	6 130	- 0,600	1,099	1,41
3	8 310	- 0,405	1,118	1,73
5	11 730	- 0,158	1,143	2,24
10^{-1}	17 060	+ 0,194	1,194	3,16
2	21 900	0,576	1,275	4,47
3	23 650	0,775	1,298	5,48
5	25 700	1,152	1,453	7,07

$$pK_b = -1,02$$

$$pK_a = 13,88$$

Milieu 41,4 %

$$\epsilon_{i_1}^{470} = 1\,020 \quad \epsilon_{i_2}^{470} = 27\,500$$

b	ϵ^{470}	log r	log r - log b	$\sqrt{\mu}$
5 10^{-3}	4 250	- 0,857	1,444	7,1 10^{-2}
6	5 020	- 0,751	1,471	7,7
8,5	6 450	- 0,588	1,483	9,2
10^{-2}	7 280	- 0,509	1,491	10^{-1}
1,25	8 780	- 0,382	1,521	1,12
2	11 800	- 0,163	1,536	1,41
3	14 200	0	1,523	1,73
5	18 300	0,275	1,576	2,24
10^{-1}	23 000	0,692	1,692	3,16

$$pK_b = -1,40$$

$$pK_a = 13,92$$

TABLEAUX 39 a (suite)

Milieu 51,2 %

$$\epsilon i_1^{470} = 1\ 310 \quad \epsilon i_2^{470} = 27\ 500$$

b	ϵ^{470}	log r	log r - log b	$\sqrt{\mu}$
5 10^{-3}	9 970	- 0,306	1,995	7,1 10^{-2}
6	11 050	- 0,244	1,978	7,7
8,5	13 470	0,061	2,010	9,2
10^{-2}	15 000	0,041	2,041	10^{-1}
1,25	16 300	0,127	2,030	1,12
2	19 800	0,382	2,081	1,41
3	22 200	0,601	2,124	1,73
5	24 600	0,909	2,210	2,24

$pK_b = -1,$

$pK_a = 13,$

Milieu 61,2 %

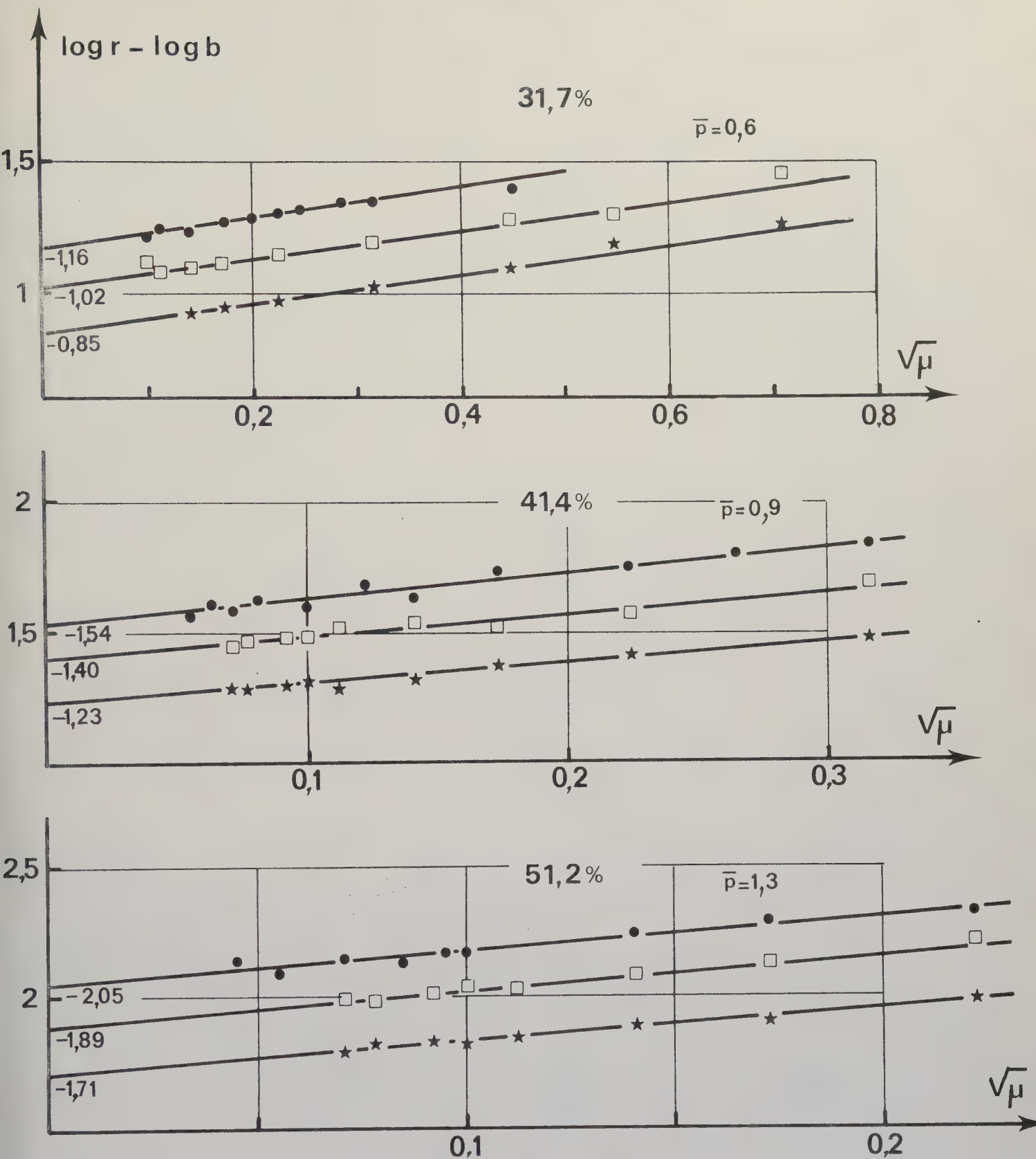
$$\epsilon i_1^{470} = 1\ 500 \quad \epsilon i_2^{470} = 27\ 500$$

b	ϵ^{470}	log r	log r - log b	$\sqrt{\mu}$
10^{-3}	8 400	- 0,442	2,558	3,16 10^{-2}
1,25	10 770	- 0,257	2,646	3,54
2	13 250	- 0,085	2,614	4,47
3	15 900	0,094	2,617	5,48
5	20 300	0,420	2,721	7,07
6	21 100	0,487	2,709	7,75
8,5	23 100	0,693	2,764	9,22
10^{-2}	23 500	0,749	2,749	10^{-1}
2	25 900	1,184	2,883	1,41

$pK_b = -2,5$

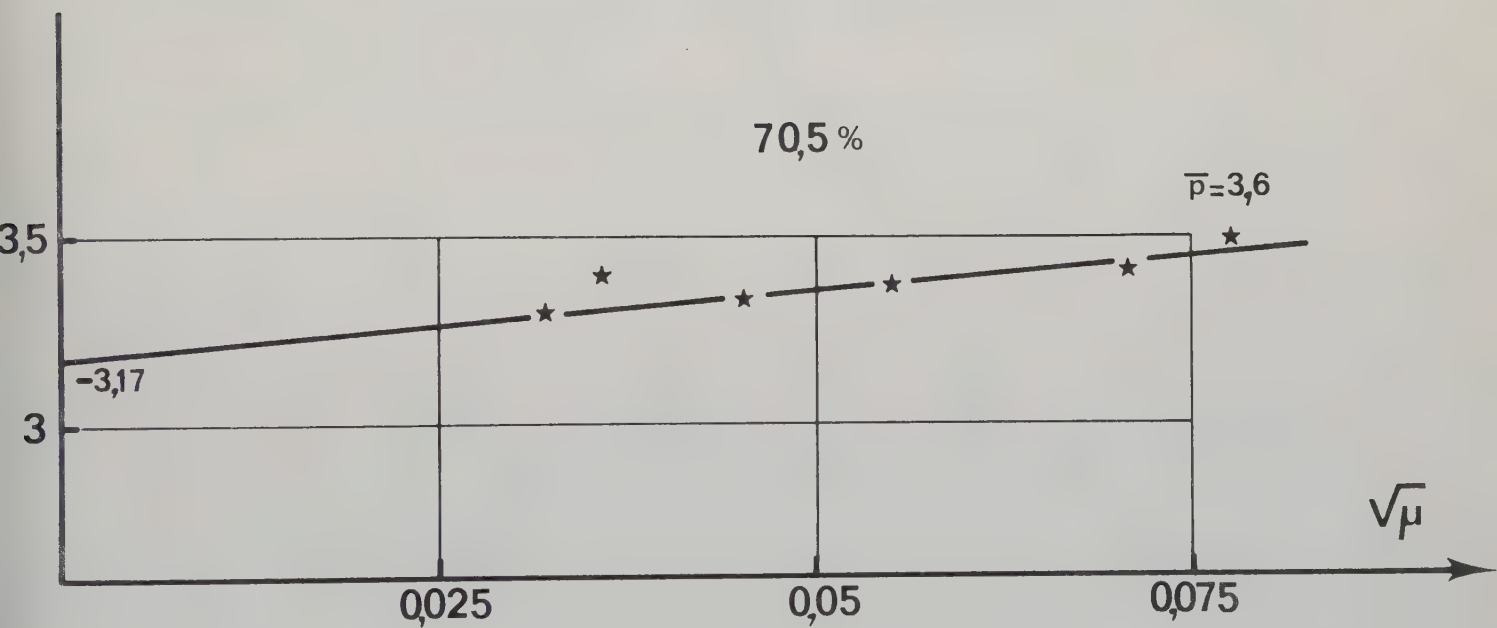
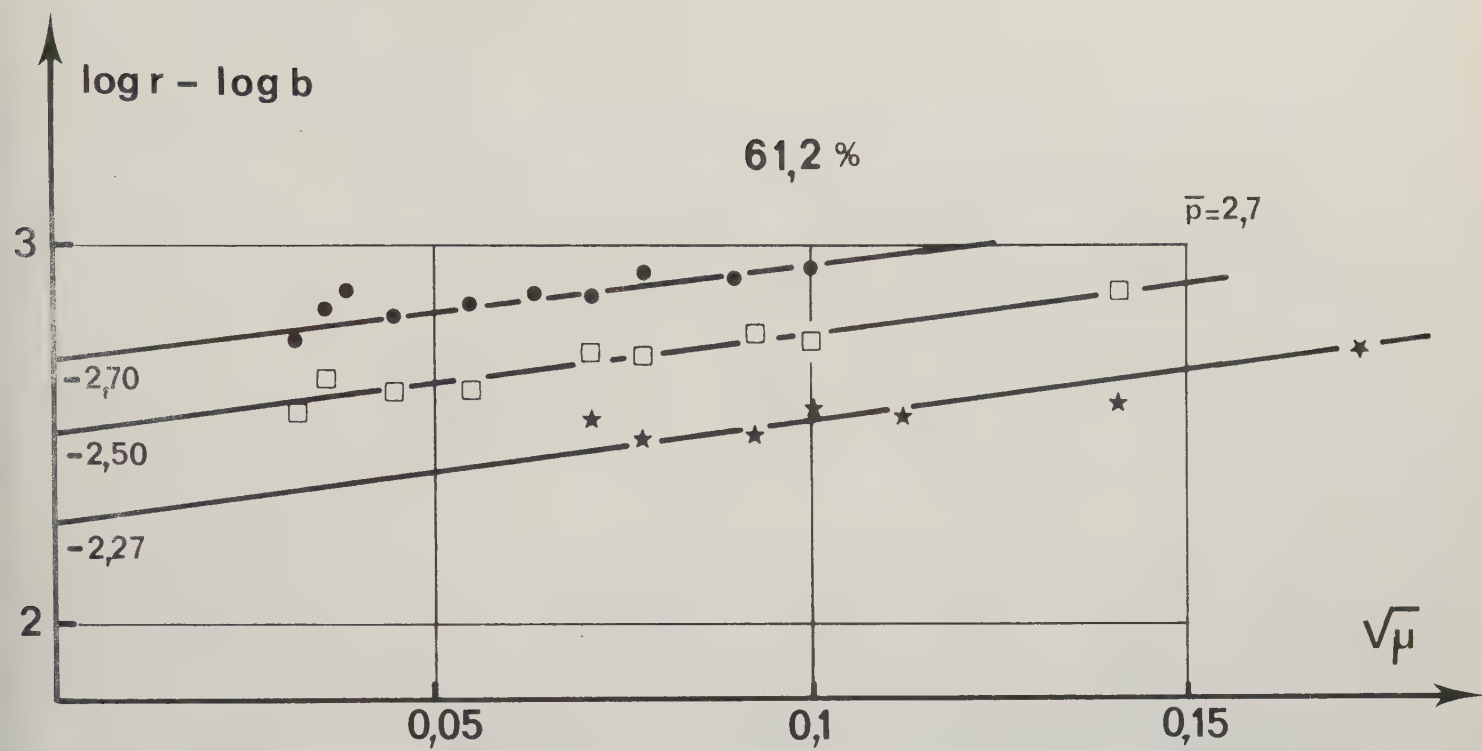
$pK_a = 14,15$

FIG.24



$\square$ détermination des pK_b^S de l'indicateur N°54
 $\star$ " " " " N°55
 $\bullet$ " " " " N°56

FIG. 24 (suite)



TABLEAUX 39 b

Ionisation de l'anion aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxylate-4' dans les solutions tamponnées : benzimidazole 3/4 (17 b), à diverses forces ioniques.

$\sqrt{\mu}$	Milieu 70,5 % $\epsilon_{i1}^{470} = 1\ 500$ $\epsilon_{i2}^{470} = 28\ 100$			Milieu 80,4 % $\epsilon_{i1}^{470} = 1\ 500$ $\epsilon_{i2}^{470} = 28\ 400$		
	ϵ^{470}	$\log r$	$pS^+ - \log r$	ϵ^{470}	$\log r$	$pS^+ - \log r$
3,16 10^{-2}	6 710	- 0,61	14,39	5 980	- 0,70	14,87
4,47	7 280	- 0,56	14,33	7 030	- 0,59	14,76
5,48	7 400	- 0,54	14,30	7 530	- 0,54	14,70
7,07	8 150	- 0,48	14,23	8 240	- 0,48	14,63
10^{-1}	9 010	- 0,41	14,14	8 760	- 0,43	14,57

$\sqrt{\mu}$	Milieu 86,4 % $\epsilon_{i1}^{470} = 900$ $\epsilon_{i2}^{470} = 27\ 300$			Milieu 91,0 % $\epsilon_{i1}^{470} = 1\ 020$ $\epsilon_{i2}^{470} = 27\ 150$		
	ϵ^{470}	$\log r$	$pS^+ - \log r$	ϵ^{470}	$\log r$	$pS^+ - \log r$
3,16 10^{-2}	6 370	- 0,57	15,06	6 740	- 0,55	15,46
4,47	7 470	- 0,48	14,96	8 210	- 0,42	15,33
5,48	8 050	- 0,43	14,91	9 300	- 0,33	15,23
7,07	8 620	- 0,38	14,85	9 710	- 0,30	15,20
10^{-1}	9 420	- 0,32	14,79	10 900	- 0,22	15,12

$\sqrt{\mu}$	Milieu 95,5 % $\epsilon_{i1}^{470} = 1\ 150$ $\epsilon_{i2}^{470} = 26\ 500$		
	ϵ^{470}	$\log r$	$pS^+ - \log r$
3,16 10^{-2}	9 270	- 0,33	16,00
4,47	11 110	- 0,19	15,86
5,48	12 000	- 0,13	15,80
7,07	12 770	- 0,07	15,74
10^{-1}	14 280	0,03	15,64

TABLEAUX 40 a

Ionisation de l'anion chloro-5' aza-2 nitro-4 diphenylamine
carboxylate-2' (indicateur 57) dans les solutions diluées de soude.

Milieu 70,5 %

$$\epsilon_{i_1}^{470} = 780 \quad \epsilon_{i_2}^{470} = 27\,000$$

b	ϵ^{470}	log r	log r - log b	$\sqrt{\mu}$
8,5 10^{-3}	2 860	- 1,064	1,007	9,22 10^{-2}
10^{-2}	3 280	- 0,977	1,023	10^{-1}
1,25	4 030	- 0,850	1,153	1,12
2	6 110	- 0,592	1,107	1,42
3	8 450	- 0,383	1,140	1,73
5	12 280	- 0,107	1,194	2,24
6	12 950	- 0,060	1,122	2,45
8,5	16 350	0,164	1,235	2,92
10^{-1}	17 150	0,220	1,220	3,16

$pK_b = -1,$

$pK_a = 16,$

Milieu 80,4 %

$$\epsilon_{i_1}^{470} = 810 \quad \epsilon_{i_2}^{470} = 27\,000$$

b	ϵ^{470}	log r	log r - log b	$\sqrt{\mu}$
2 10^{-3}	3 480	- 0,846	1,853	4,47 10^{-2}
3	4 650	- 0,765	1,758	5,48
5	7 220	- 0,490	1,811	7,07
6	8 400	- 0,390	1,832	7,75
8,5	10 900	- 0,204	1,867	9,22
10^{-2}	12 550	- 0,091	1,909	10^{-1}
1,25	14 540	0,042	1,945	1,12
2	18 850	0,344	2,043	1,41
3	21 200	0,547	2,070	1,73
5	23 500	0,819	2,120	2,24

$pK_b = -1,$

$pK_a = 17,$

Milieu 86,4 %

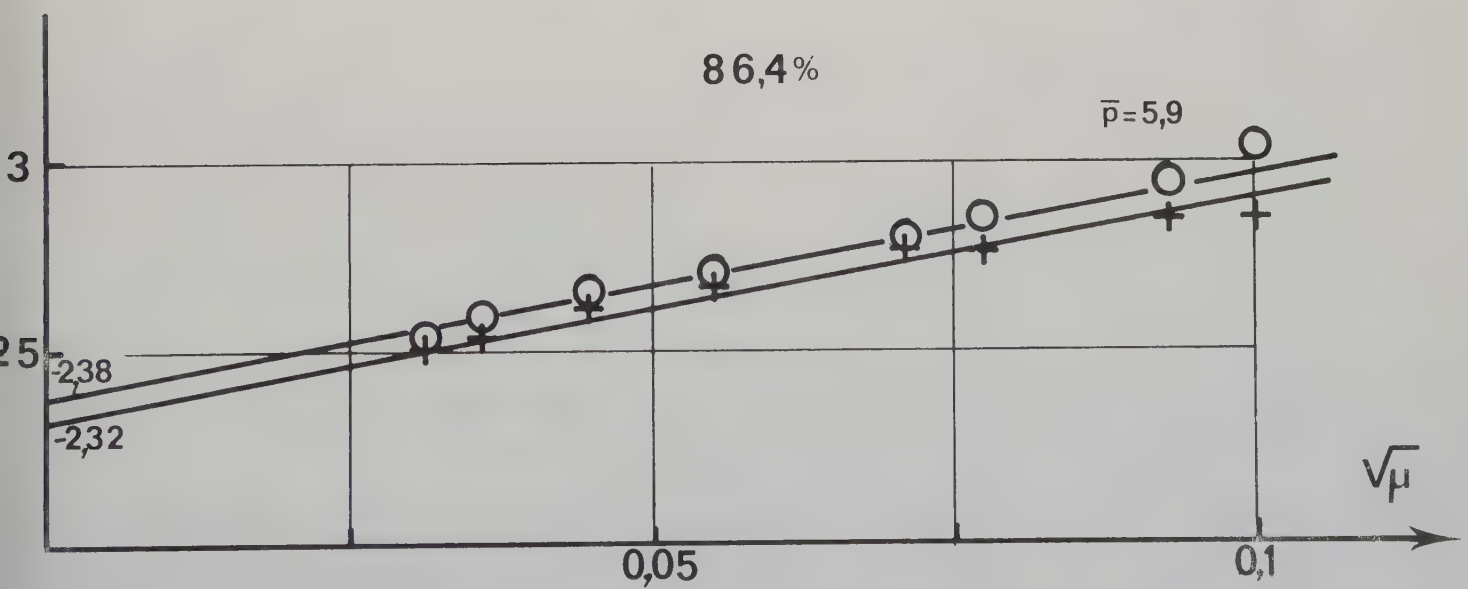
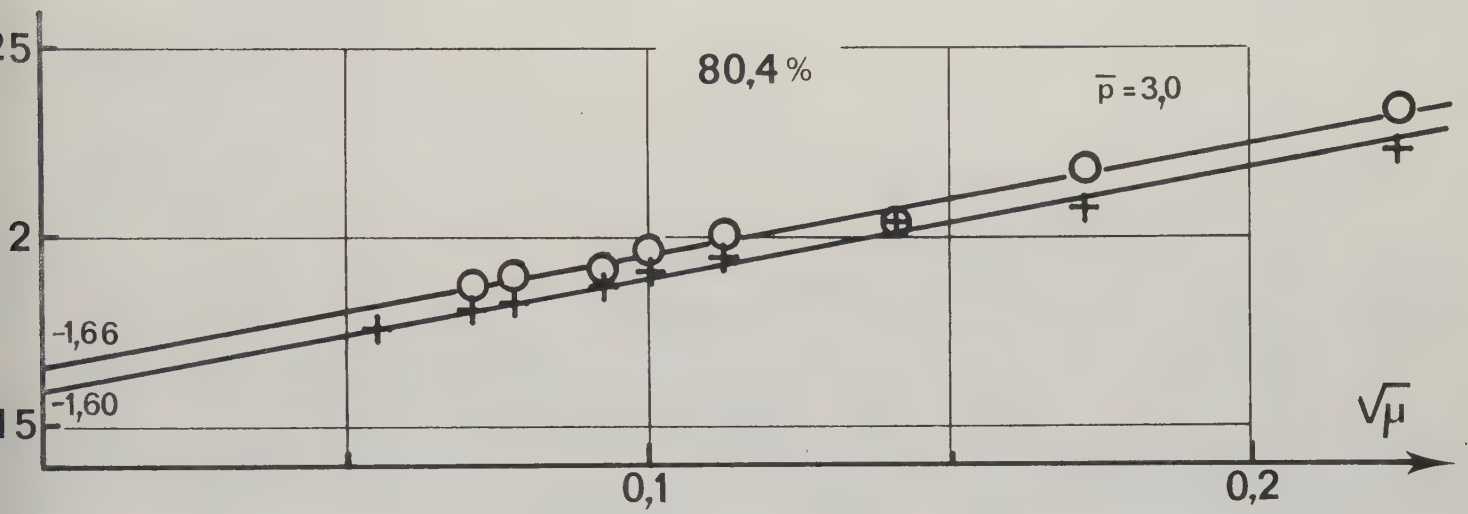
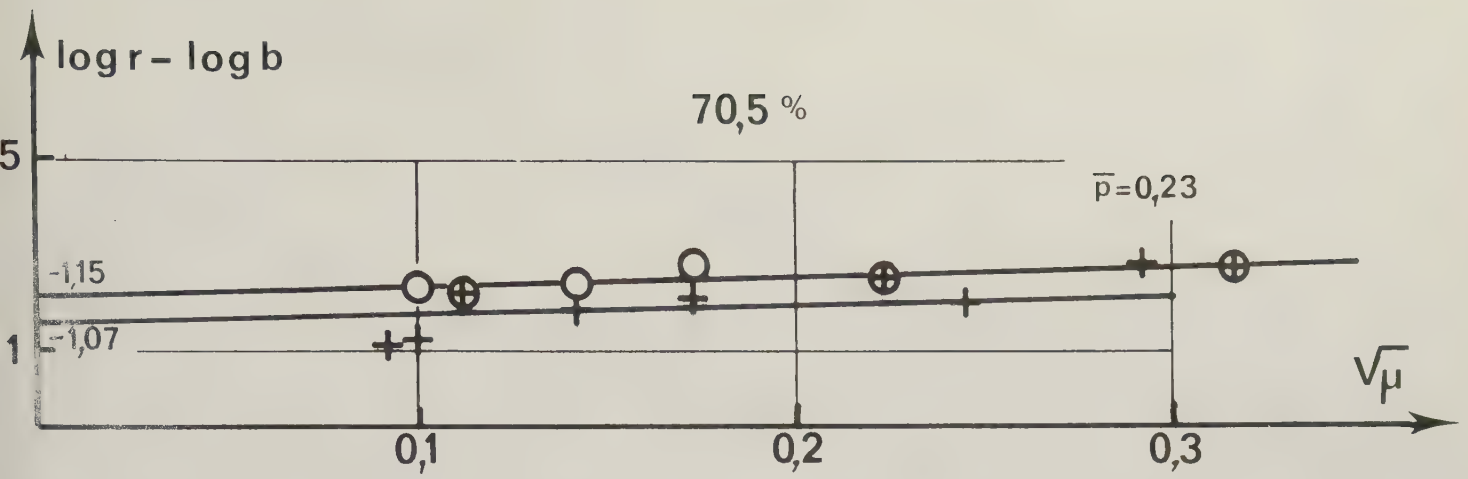
$$\epsilon_{i_1}^{470} = 930 \quad \epsilon_{i_2}^{470} = 27\,000$$

b	ϵ^{470}	log r	log r - log b	$\sqrt{\mu}$
10^{-3}	7 350	- 0,487	2,513	3,16 10^{-2}
1,25	8 720	- 0,372	2,531	3,54
2	12 680	- 0,086	2,613	4,47
3	16 250	0,153	2,676	5,48
5	20 300	0,463	2,764	7,07
6	21 150	0,537	2,759	7,75
8,5	23 150	0,775	2,846	9,22
10^{-2}	24 000	0,887	2,887	10^{-1}

$pK_b = -2,$

$pK_a = 18,$

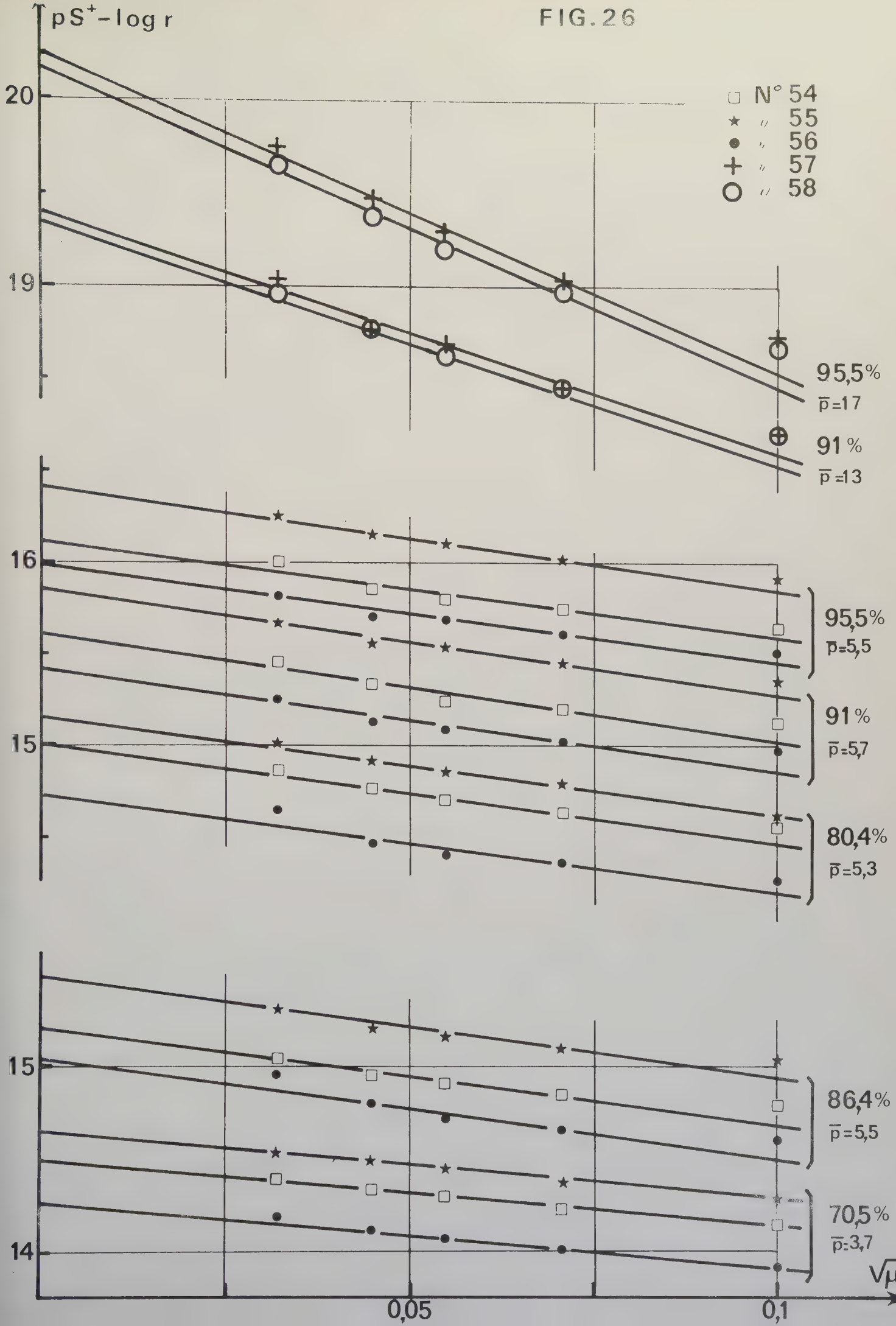
FIG.25



+ N°57

○ N°58

FIG. 26



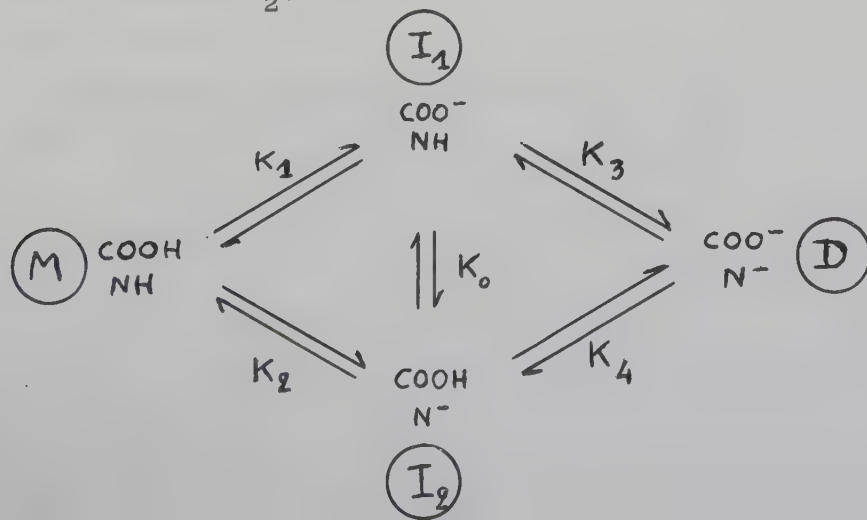
TABLEAUX 40 b

Ionisation de l'anion chloro-5' aza-2 nitro-4 diphénylamine
carboxylate-2' dans les solutions tamponnées : bromo-5 indole 3/4
(22 b) à diverses forces ioniques.

$\sqrt{\mu}$	Milieu 91,0 % $\epsilon_i^{470} = 1\ 170$ $\epsilon_i^{470} = 27\ 000$			Milieu 95,5 % $\epsilon_i^{470} = 1\ 430$ $\epsilon_i^{470} = 27\ 000$		
	ϵ^{470}	$\log r$	$pS^+ - \log r$	ϵ^{470}	$\log r$	$pS^+ - \log r$
$3,16\ 10^{-2}$	4 330	- 0,86	19,07	3 930	- 0,99	19,76
4,47	6 410	- 0,56	18,77	6 080	- 0,69	19,46
5,48	7 700	- 0,47	18,67	7 730	- 0,52	19,29
7,07	10 580	- 0,24	18,44	11 100	- 0,26	19,03
10^{-1}	14 200	+ 0,01	18,19	15 660	0,04	18,73

III- Cas particulier des acides trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxyliques :

Nous avons vu que si l'élévation de la teneur en DMSO des mélanges se caractérise par une diminution importante de l'acidité de l'acide benzoïque, elle s'accompagne, en revanche, d'une exaltation appréciable de l'acidité du groupement aminé de la trinitro-2,4,6 diphénylamine. Ce phénomène n'est pas sans incidence sur le comportement des acides trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxyliques. En effet, si on mesure potentiométriquement l'acidité du groupement -COOH de ces composés, on constate que l'addition de DMSO réduit progressivement l'écart entre les pK relatifs à cette acidité d'une part et celle de la fonction >NH d'autre part, et qu'au-dessus de 75 % environ de DMSO en masse, quatre espèces en équilibre suivant le schéma ci-dessous coexistent en solution : molécule M, monoanion carboxylate I_1 , monoanion amidure I_2 , dianion D.



Pour résoudre un tel système, qui s'apparente à celui constitué par les équilibres zwitterioniques, plusieurs possibilités ont été envisagées qui font appel, soit à des mesures spectrophotométriques, soit à des mesures potentiométriques [84]. Pour notre part, nous avons préféré le second procédé car la détermination spectroscopique des constantes K_1 et K_4 est peu précise et parfois même impossible, en raison des similitudes spectrales qui existent entre les espèces I_1 et M d'une part, D et I_2 d'autre part.

1°) Détermination expérimentales des constantes apparentes

K_A et K_B :

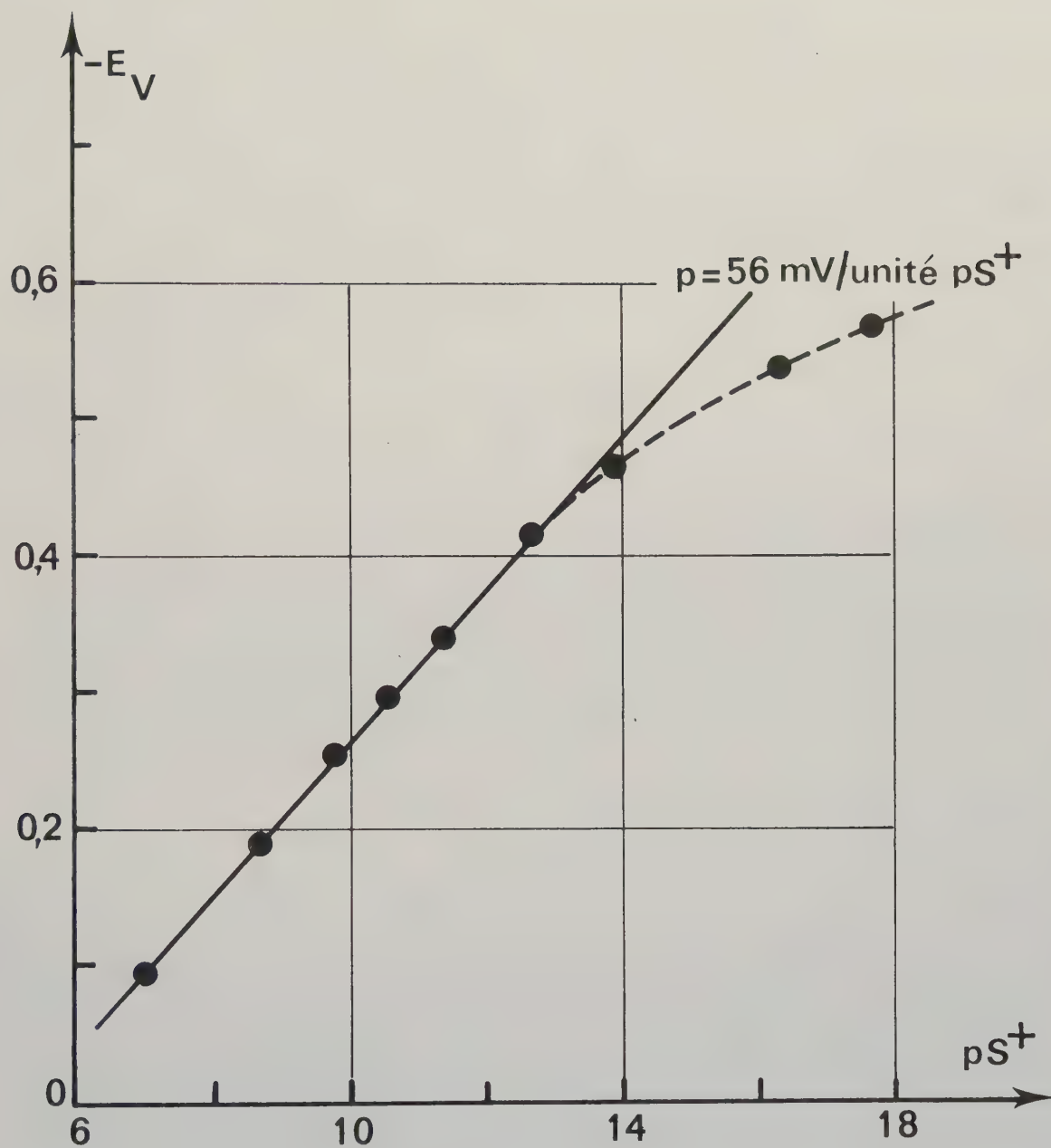
Nous avons donc mesuré potentiométriquement les constantes K_A et K_B relatives au système suivant :



où I représente le mélange des monoanions I_1 et I_2 ($|I| = |I_1| + |I_2|$). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une électrode de verre Radiometer de type G 202 B que nous avons étalonnée dans chaque mélange à partir des solutions tamponnées dont les pS^+ ont été précédemment déterminés à l'électrode d'hydrogène. Bien que l'électrode de verre mette un temps parfois assez long pour trouver son équilibre, notamment dans les mélanges très riches en DMSO où le temps de réponse dépasse notablement celui de l'électrode d'hydrogène, sa réponse est linéaire et toujours très proche de la réversibilité (environ 56 mV par unité pS^+ à 90 % de DMSO) : fig. 27. Lorsque l'alcalinité des milieux très riches en DMSO, dépasse $pS^+ = 14$, le comportement de l'électrode devient irréversible et son emploi délicat ; l'utilisation d'une telle électrode de verre n'est donc pas souhaitable dans le DMSO anhydre lorsque le pS^+ du milieu dépasse 13 ou 14 et sur ce point, nous sommes en total désaccord avec RITCHIE [60a-79]. Les solutions de mesure contiennent respectivement $|M| = |I| = 2.10^{-2}$ M/l et $|I| = |D| = 2.10^{-3}$ M/l. Elles ont été préparées à partir d'une solution stock du sel de potassium réalisée par dissolution du carboxylate de K cristallisé correspondant (I_1) dans le DMSO anhydre*

* Les spectres U.V. et R.M.N. de cette solution montrent que nous avons exclusivement le monoanion I_2 .

FIG.27



Etalonnage de l'électrode de verre
dans le milieu : 91% de DMSO

en ajoutant soit un demi-équivalent d'acide fort, soit un demi-équivalent de base forte. Dans ce dernier cas, nous avons pu éviter la formation de complexes d'addition de type antibasique en remarquant que l'addition nucléophile de l'ion hydroxyle sur le cycle trinitré est beaucoup plus difficile sur le monoanion amidure I_2 que sur le monoanion carboxylate I_1 , de sorte que si l'on prend soin d'ajouter la base à la solution du sel dans le DMSO pur, on salifiera bien au demi la fonction $-COOH$ du sel ; il reste ensuite à revenir au mélange eau-DMSO désiré par addition d'eau.

Nous avons étudié par ce procédé les acides trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxyliques-4' et 3' (indicateurs 66 et 68). Leurs constantes d'acidité apparentes K_A et K_B sont reliées au pS^+ des solutions de mesure par les expressions :

$$pK_A = pS_a^+ - \log \gamma_I$$

$$pK_B = pS_b^+ - \log \frac{\gamma_D}{\gamma_I}$$

Contrairement à leurs homologues de moindre polynitrosubstitution, nous constatons que ces dérivés trinitrosubstitués se caractérisent par un γ_D calculable à partir de l'expression limite de DEBYE-HUCKEL : $\log \gamma_D = - 4 B \sqrt{\mu}$. Nous avons pu en effet, vérifier, que les valeurs des constantes K_A et K_B calculées à partir des relations suivantes :

$$pK_A = pS_a^+ + B \sqrt{\mu}$$

$$pK_B = pS_b^+ + 3 B \sqrt{\mu}$$

coïncident avec les pS_a^+ et pS_b^+ extrapolés à force ionique nulle.

Le comportement particulier de ces dianions trinitro-substitués peut s'expliquer par la participation prépondérante du cycle trinitré dans la délocalisation de la charge de la fonction amidure, de sorte que l'influence mutuelle des deux charges négatives, certainement responsable des écarts à la loi de DEBYE-HUCKEL, doit être notablement inférieure à celle des dianions homologues dinitrés, aza nitré ou mononitré.

Les variations de pK_A et pK_B avec la teneur du milieu en DMSO sont représentées sur les fig. 28 et 29.

2°) Détermination graphique des constantes thermodynamiques

$$\underline{K_1, K_2, K_3, K_4} :$$

L'écriture des équilibres reliant les quatre espèces en solution dans le mélange S, conduit aux expressions suivantes :

$$K_1 + K_2 = K_A$$

$$\frac{1}{K_3} + \frac{1}{K_4} = \frac{1}{K_B}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{K_4}{K_3} = \frac{(I_1)}{(I_2)} = K_o$$

expressions qui sont malheureusement insuffisantes pour déterminer les constantes vraies.

Nous allons donc estimer graphiquement ces constantes, en faisant l'hypothèse extrathermodynamique, qui sera d'ailleurs vérifiée ultérieurement, et qui consiste à supposer que les courbes représentant pK_1 et pK_4 d'une part, pK_2 et pK_3 d'autre part, en fonction de la composition du solvant mixte, sont équidistantes dans le domaine où coexistent les quatre particules. Cette hypothèse revient d'ailleurs à considérer que l'égalité $pK_4 - pK_1 = pK_3 - pK_2$, qui est effective dans le milieu S_i pour lequel $K_o = 1$, est vérifiée dans les autres mélanges.

La méthode utilisée consiste tout d'abord à déterminer le mélange S_i pour lequel $K_o = 1$ et qui, dans la mesure où les coefficients d'activité des monoanions se compensent, se caractérise par $|I_1| = |I_2|$. Pour cela, il suffit de remarquer que le milieu S_i correspond à la composition pour laquelle la différence :

$$pK_B - pK_A = pK_3 - pK_2 + \log \frac{(1 + K_o)^2}{K_o}$$

est minimum, puisque la dérivée de cette fonction s'annule pour $K_o = 1$ si l'hypothèse précédente est vérifiée. L'expérience montre que le minimum est très net et le mélange S_i est donc déterminé avec une très bonne précision (cf. fig. 28 et 29). Il apparaît sur ces figures que l'inversion de l'ordre des acidités intervient dans

FIG.28

Ionisations de l'acide
trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-4'
N° 66

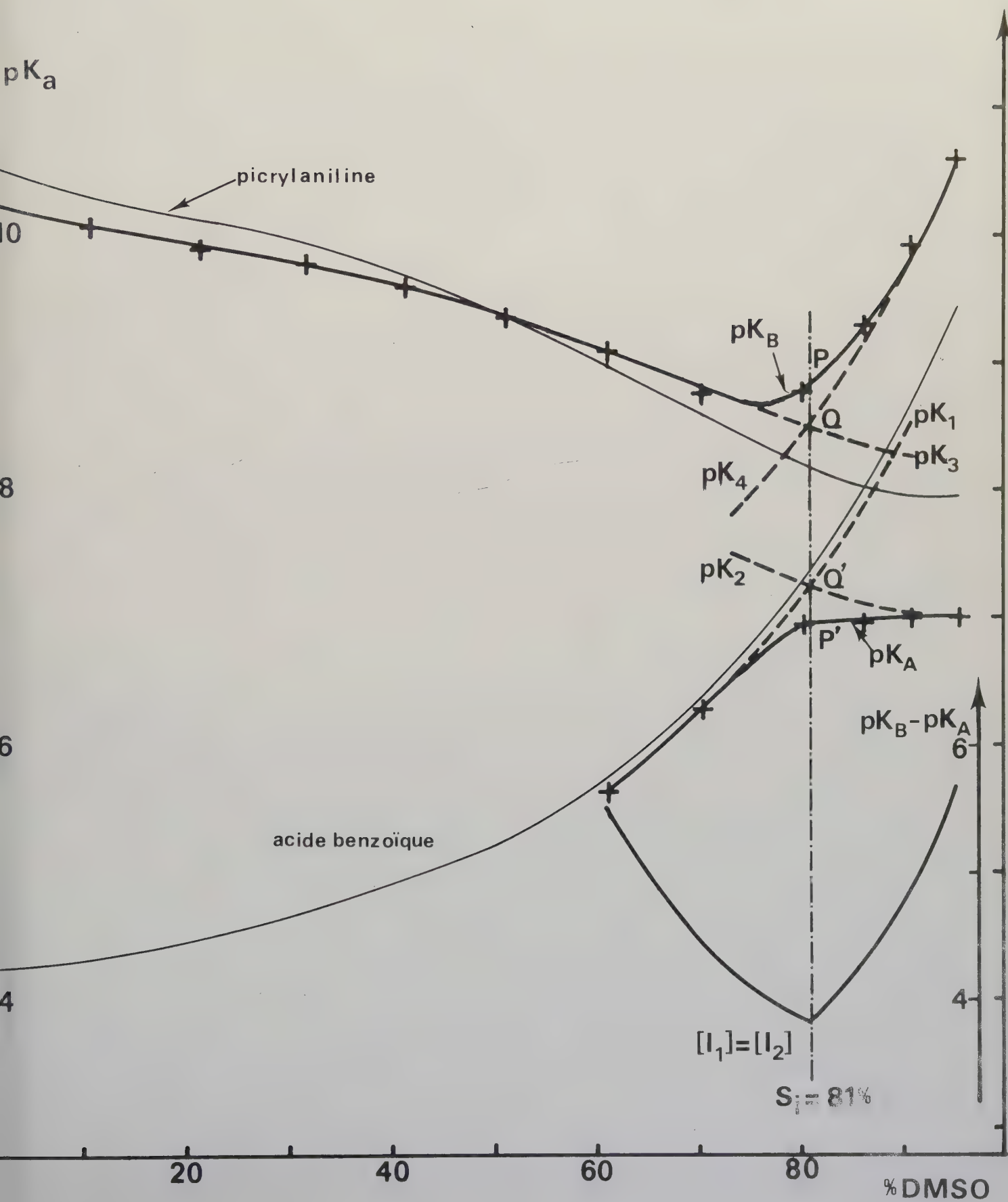
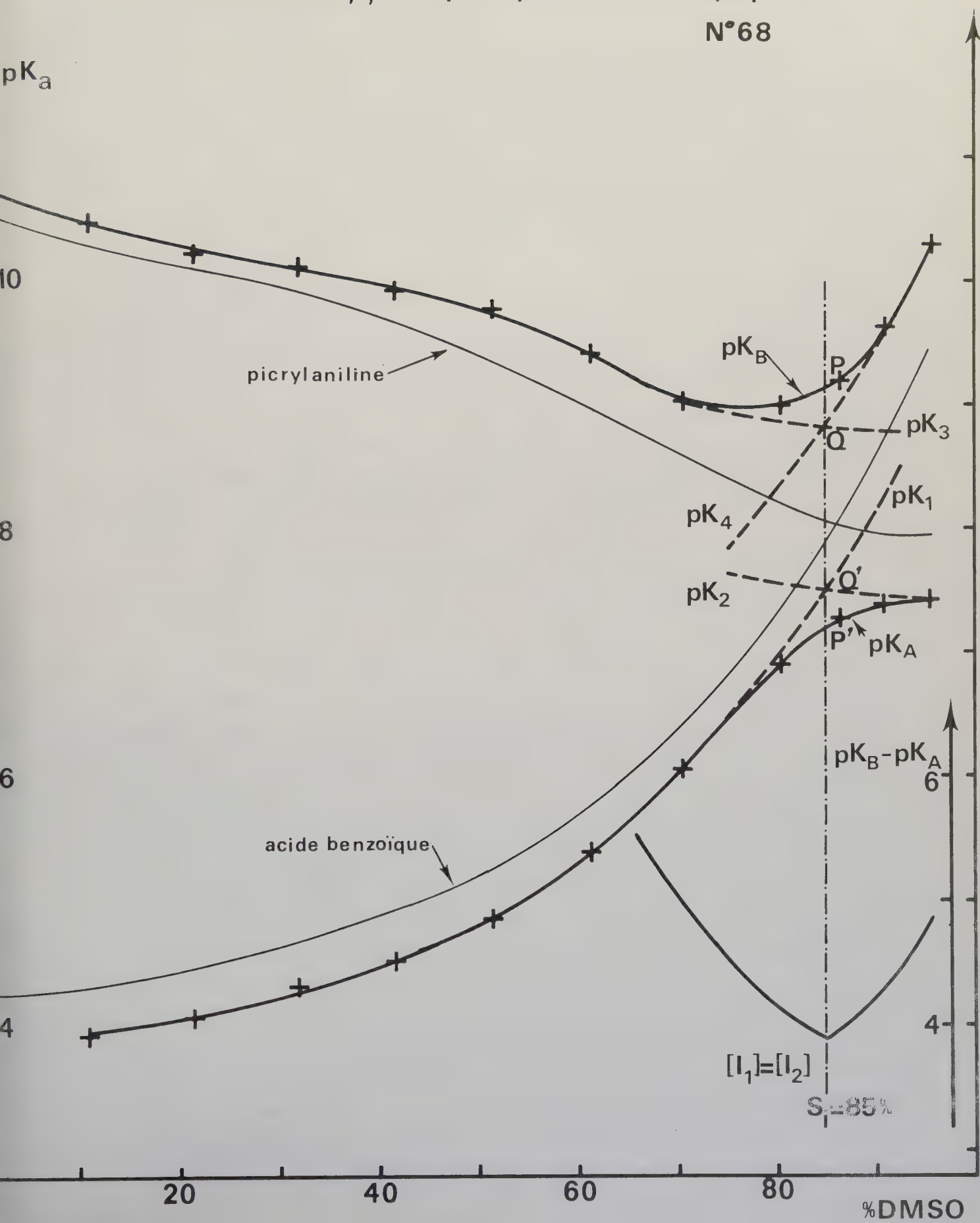


FIG.29

Ionisations de l'acide
trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-3'

N°68



un domaine de composition relativement restreint qui se situe, pour les indicateurs étudiés, entre 75 et 90 % environ en masse de DMSO ; au-delà de ces limites, les pK apparents s'identifient aux pK vrais. Comme dans le milieu S_1 , on a : $pK_A = pK_1 - \log 2$ et $pK_B = pK_3 + \log 2$, il est aisé d'obtenir les intersections Q et Q' en portant 0,3 unité pK à partir de P et P'. Il suffit ensuite de prolonger les courbes de telle manière que les tracés représentatifs de pK_1 , pK_4 d'une part et pK_2 , pK_3 d'autre part, soient équidistants. Les résultats que nous avons obtenus sont réunis dans le tableau 41.

Afin de contrôler les résultats obtenus à l'électrode de verre, nous avons effectué par spectrophotométrie, une nouvelle détermination des constantes d'acidité K_3 et K_2 relatives à l'acidité du proton aminé.

Dans les milieux, dont la teneur en solvant dipolaire aprotique est inférieure à 80 %, les constantes K_3 , correspondant à l'équilibre d'ionisation $I_1 + S \rightleftharpoons D + S^+$, ont été obtenues à l'aide de solutions tamponnées, et la méthode utilisée, identique à celle décrite lors de l'étude des anions diphénylamine carboxylates de moindre polynitrosubstitution permet donc de vérifier les valeurs de pK_3 obtenues potentiométriquement. Par ce procédé, nous avons également mesuré l'acidité du >NH des homologues chlorés 67 et 68 (tableau 41).

Les spectres enregistrés dans des solutions tamponnées riches en DMSO (91 et 95,5 %) et d'alcalinité régulièrement croissante, montrent que l'ionisation de la fonction carboxylique intervient effectivement après celle de la fonction amine. En raison d'un chevauchement partiel de ces deux acidités (notamment dans le mélange contenant 91 % de DMSO), nous avons déterminé la constante K_2 , liée à l'équilibre $M + S \rightleftharpoons I_2 + S^+$, en effectuant les mesures au point isobestique des ions I_2 et D (fig. 30)*. Les pK_2 ainsi obtenus sont en très bon accord avec ceux qui ont été mesurés à l'électrode de verre : les écarts restent toujours inférieurs à 0,05 unité pK. Dans ces solutions riches en DMSO, l'acidité du proton aminé des homologues chlorosubstitués 67 et 69 est également supérieure à celle de la fonction carboxylique : les pK correspondants obtenus de manière identique sont indiqués dans le tableau 41.

Lorsque la fonction carboxylique est introduite sur le site -2' de la picrylaniline (indicateurs 70, 71 et 72), on constate que les ionisations des deux fonctions acides qui s'effectuent encore,

* Il convient de noter que l'équilibre $M + S \rightleftharpoons I_2 + S^+$ n'est pratiquement pas modifié par des variations de μ . Ceci suggère donc l'approximation :

$\log \gamma_{I_2} \simeq -B \sqrt{\mu}$, puisque dans ces milieux B est pratiquement nul.

TABLEAU 41

N°	% DMSO en masse	0	10,8	21,3	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0	95,5
66	$\left[\begin{array}{l} \text{pK}_1 \\ \text{pK}_3 \\ \text{pK}_2 \\ \text{pK}_4 \\ \text{pK}_A \\ \text{pK}_B \end{array} \right]$	-	-	-	-	-	-	5,64	6,28	7,20	7,91	8,57	
		10,25	10,06	9,89	9,80	9,61	9,36	9,10	8,76	8,54	8,36	8,28	
										7,27	7,11	7,02	7,01
										8,47	9,17	9,87	10,60
										6,96	6,97	7,01	
										8,80	9,30	9,93	
68	$\left[\begin{array}{l} \text{pK}_1 \\ \text{pK}_3 \\ \text{pK}_2 \\ \text{pK}_4 \\ \text{pK}_A \\ \text{pK}_B \end{array} \right]$		3,98	4,08	4,34	4,53	4,86	5,38	6,07	7,03	7,67	8,25	
		10,78*	10,46	10,22	10,12	9,93	9,78	9,42	9,03	8,86	8,81	8,79	
										7,56	7,49	7,45	7,45
										8,34	9,00	9,60	10,30
										6,89	7,27	7,34	
										9,01	9,20	9,62	
67	$\left[\begin{array}{l} \text{pK}_3 \\ \text{pK}_2 \end{array} \right]$	9,90	9,72	9,53	9,40	9,21	9,05	8,74	8,34				6,54
69	$\left[\begin{array}{l} \text{pK}_3 \\ \text{pK}_2 \end{array} \right]$	10,25	9,98	9,84	9,69	9,52	9,24	8,94	8,63				7,01

Réf. 70 - La numérotation correspond à celle du tableau 37.

FIG.30

Ionisations successives de l'acide
trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-4'
N°66

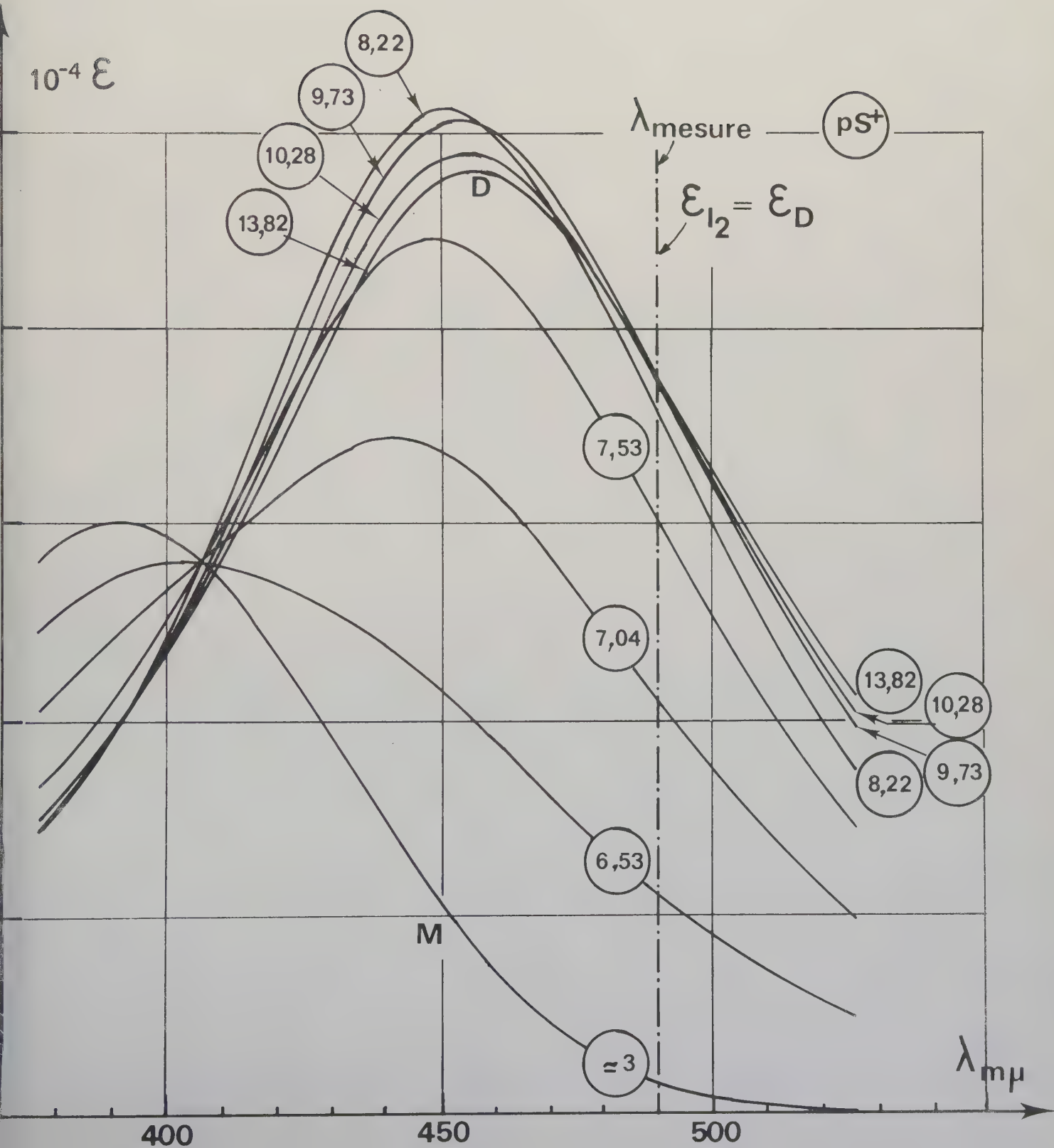
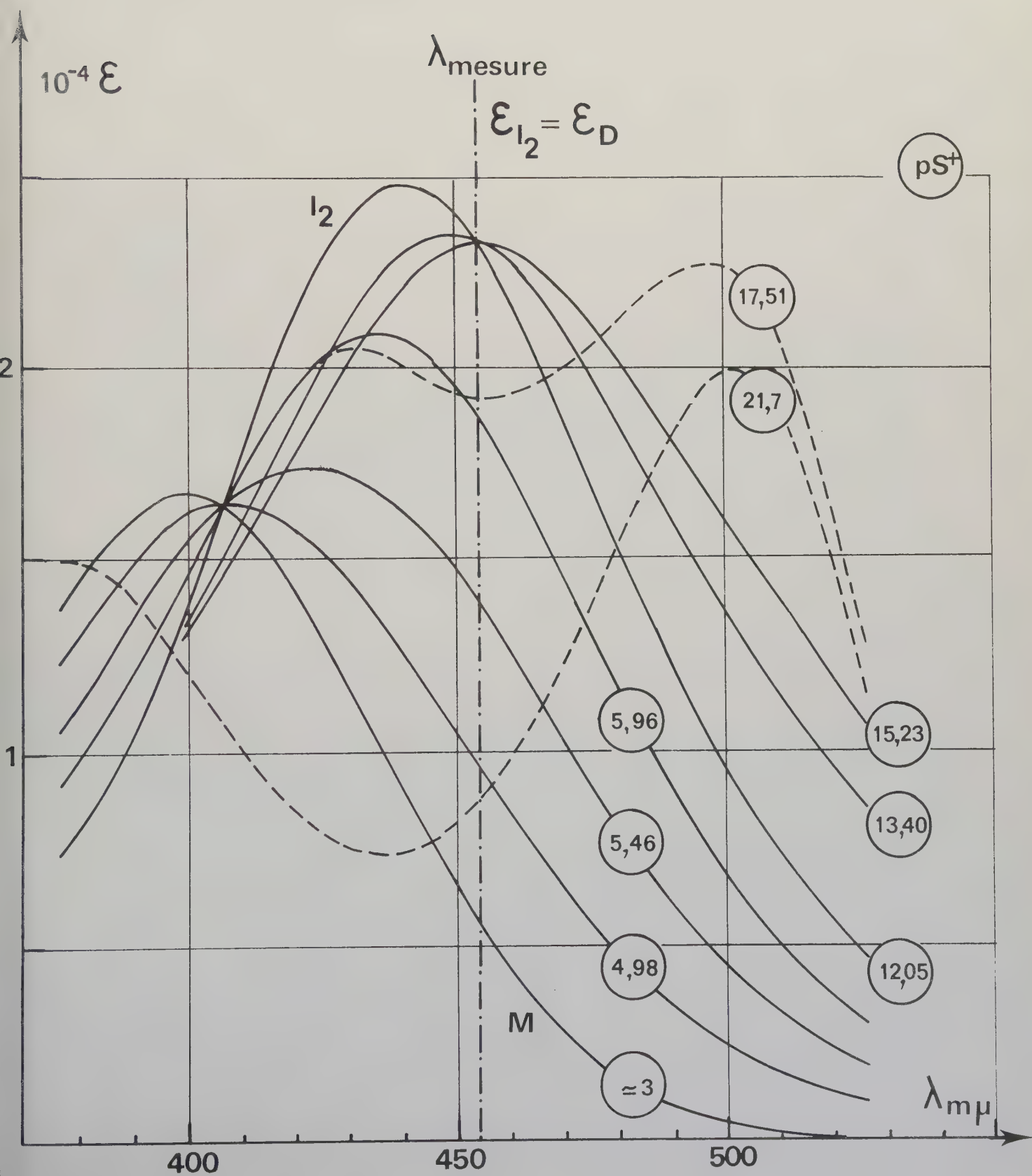


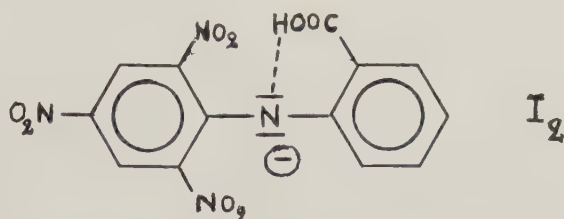
FIG.31

Ionisations successives de l'acide
chloro-4' trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-2'

N° 72



dans le mélange contenant 95,5 % de DMSO, selon la séquence $\text{NH}, -\text{COOH}$, se caractérisent, en outre, par un accroissement notable de l'acidité du proton aminé, dont l'ionisation ne peut être rétrogradée qu'à l'aide des couples $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ et par une diminution analogue de l'acidité carboxylique (fig. 31). Ce phénomène, qui implique une stabilisation relative plus importante des ions amidures orthocarboxylique I_2 , peut s'expliquer soit en admettant l'existence, dans ces milieux riches en DMSO, d'un lien hydrogène intramoléculaire :



de type analogue à celui qui existe dans les monoanions orthocarboxylates I_1 des diphenylamines mono, aza mono et dinitrées, soit en supposant un accroissement de la délocalisation des électrons p de l'azote par effet de champ à travers l'espace. Dans la mesure où la force ionique est sans action notable sur le coefficient d'activité de l'ion I_2 , la seconde hypothèse nous paraît plus vraisemblable ; en effet, nous avons signalé que, dans ce milieu contenant 95,5 % de DMSO, la présence du lien hydrogène intramoléculaire confère aux coefficients d'activité des monoanions diphenylamine orthocarboxylates I_1 , une dépendance importante avec la force ionique du milieu. Les résultats indiqués dans le tableau 42, montrent ainsi, d'une part, que le passage des acides para et méta carboxyliques à l'acide ortho augmente respectivement l'acidité du NH de 0,86 et 1,30 unités et d'autre part, que la présence d'un chlore en méta ou en para du NH, accroît cette variation de 0,2 unité.

TABEAU 42

Constantes d'acidité K_2 des divers acides trinitro-2,4,6 diphenylamine carboxyliques dans le mélange titrant 95,5 % de DMSO

N°	Substituants	pK_2	$-\Delta\text{pK}_{\text{para}}^{\text{ortho}}$	$-\Delta\text{pK}_{\text{méta}}^{\text{ortho}}$
66	4' - COOH	7,01	----- ↑	-----
67	4' - COOH ; 3' - Cl	6,54	0,86	-----
68	3' - COOH	7,45	-----	-----
69	3' - COOH ; 4' - Cl	7,01	1,02	1,30
70	2' - COOH	6,15	-----	-----
71	2' - COOH ; 5' - Cl	5,52	-----	1,50
72	2' - COOH ; 4' - Cl	5,51	-----	-----

Bien que les notables modifications spectrales, qui caractérisent l'ionisation du groupe -COOH des monoanions amidures ortho carboxyliques I_2 , devraient permettre la détermination spectrophotométrique des constantes K_4 , le calcul de ces pK est peu précis en raison de l'apparition de formes antibasiques qui ne permettent pas d'obtenir l'espèce dianionique D pure. De plus, cette attaque nucléophile des ions OH^- ainsi que l'alcalinité trop importante des solutions de mesure (pS^+ de l'ordre de 14-15), excluent toutes déterminations potentiométriques de ces pK_4 à l'électrode de verre.

3°) Contrôle des constantes vraies interpolées sur les courbes
 $\text{pK} = f(\% \text{ DMSO})$:

Dans les mélanges solvants où les quatre espèces M , I_1 , I_2 et D sont en équilibre, et où le rapport $|\text{I}_2| / |\text{I}_1|$ est indépendant de l'alcalinité du milieu, nous pouvons vérifier l'exactitude des constantes vraies K_1 , K_2 , K_3 et K_4 , en comparant le spectre calculé à partir de ces valeurs, au spectre enregistré dans une solution tamponnée de même composition, dont le pS_T^+ est voisin de $1/2 (\text{pK}_\text{A} + \text{pK}_\text{B})$. En effet, puisque les coefficients d'activité s'expriment à l'aide de l'expression simplifiée de DEBYE-HUCKEL, les concentrations des quatre espèces se calculent facilement à l'aide des expressions :

$$\log \frac{|\text{I}_1|}{|\text{M}|} = \text{pS}_\text{T}^+ - \text{pK}_1 + 0,1 \text{ B}$$

$$\log \frac{|\text{I}_2|}{|\text{M}|} = \text{pS}_\text{T}^+ - \text{pK}_2 + 0,1 \text{ B}$$

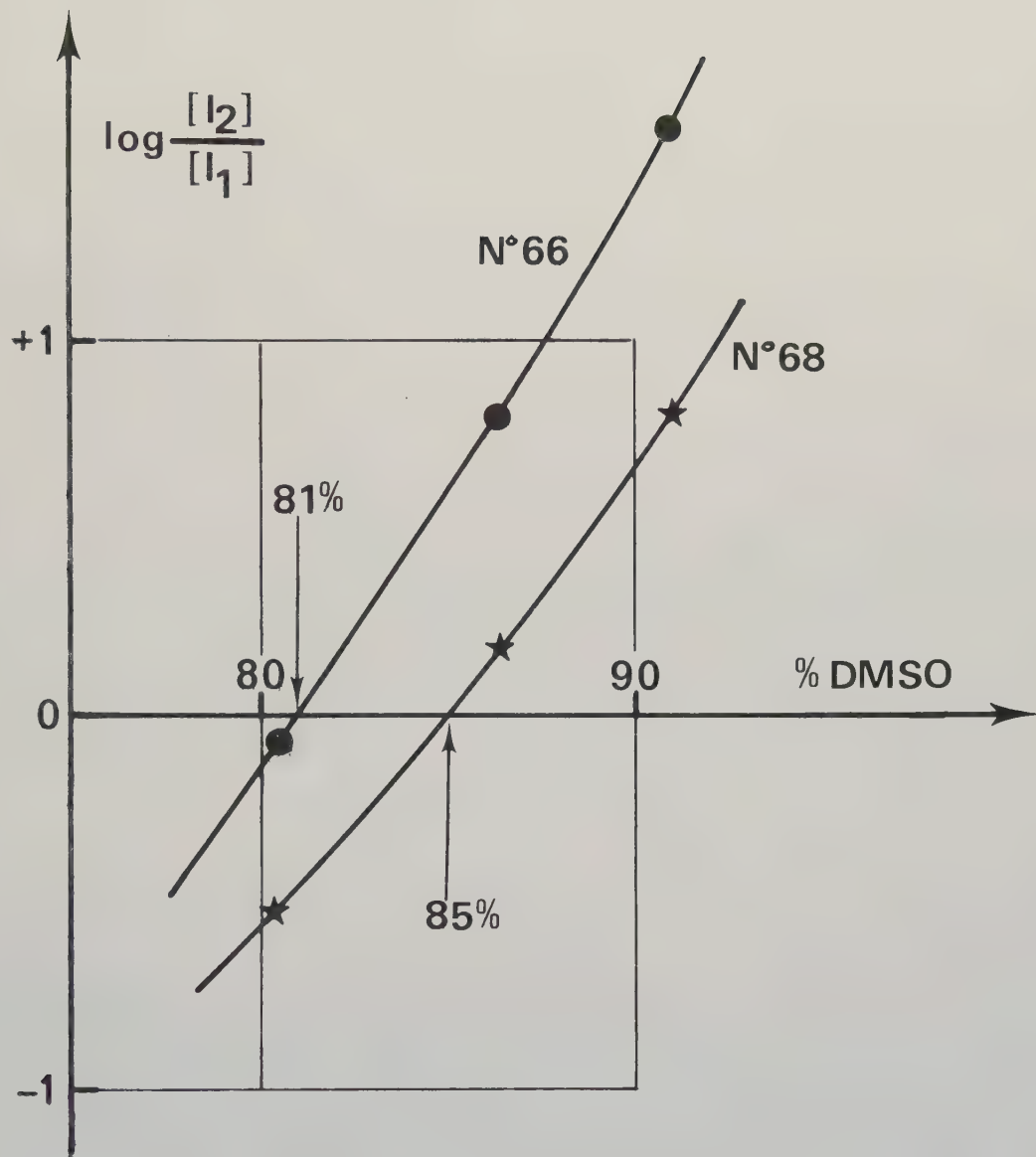
$$\log \frac{|\text{D}|}{|\text{I}_1|} = \text{pS}_\text{T}^+ - \text{pK}_3 + 0,3 \text{ B}$$

$$\log \frac{|\text{D}|}{|\text{I}_2|} = \text{pS}_\text{T}^+ - \text{pK}_4 + 0,3 \text{ B}$$

$$|\text{M}| + |\text{I}_1| + |\text{I}_2| + |\text{D}| = \text{C}$$

où C représente la concentration de l'indicateur utilisée et, dans la mesure où, à la longueur d'onde λ , les coefficients d'absorption des différentes espèces sont connues, on pourra comparer la densité optique ainsi calculée à celle obtenue expérimentalement. Cependant, en raison de l'impossibilité d'obtenir avec précision ϵ_{I_2} , la reconstitution complète du spectre est difficile, et nous nous sommes uniquement

FIG. 32



Variations de $K_o = \frac{[I_1]}{[I_2]}$ avec la teneur en DMSO

placés au point isobestique λ_i où les coefficients d'absorption ϵ_{i_2} et ϵ_D sont égaux et très bien connus. Pour cette longueur d'onde, qui est d'ailleurs peu sensible à la composition du mélange, les coefficients d'absorption ϵ_M et ϵ_{I_1} sont pratiquement égaux, et le calcul est donc relativement simple. La densité optique s'exprime par :

$$d(\lambda_i) = \epsilon_M(|M| + |I_1|) + \epsilon_D(|I_2| + |D|)$$

TABEAU 43

% DMSO en masse		70,5	80,4	86,4	91,0
pS_T^+		7,53	8,03	8,05	8,68
Indicateur N° 66 $\lambda_i = 490 \text{ m}\mu$	$d_{\text{calculé}}$	0,07 ₆	0,30	0,43 ₈	0,51 ₂
	$d_{\text{mesuré}}$	0,09	0,29	0,44 ₃	0,50 ₃
	$\frac{ I_2 }{ I_1 }$	0	0,85	6,4	37
Indicateur N° 68 $\lambda_i = 450 \text{ m}\mu$	$d_{\text{calculé}}$	0,16 ₄	0,28 ₉	0,43 ₂	0,57 ₇
	$d_{\text{mesuré}}$	0,17	0,27 ₃	0,44 ₃	0,60 ₃
	$\frac{ I_2 }{ I_1 }$	0	0,30	1,53	6,4

Les résultats consignés dans le tableau 43, montrent la très bonne cohérence entre les densités optiques mesurées et calculées, ce qui justifie l'hypothèse faite précédemment, et par suite valide les pK interpolés. Nous avons également porté dans ce tableau le rapport des concentrations des monoanions amidure et carboxylate : les logarithmes de ces grandeurs s'annulent pour les mélanges contenant respectivement 81 et 85 % de DMSO ; on retrouve ainsi les concentrations déterminées graphiquement pour le milieu S_i (fig. 32).

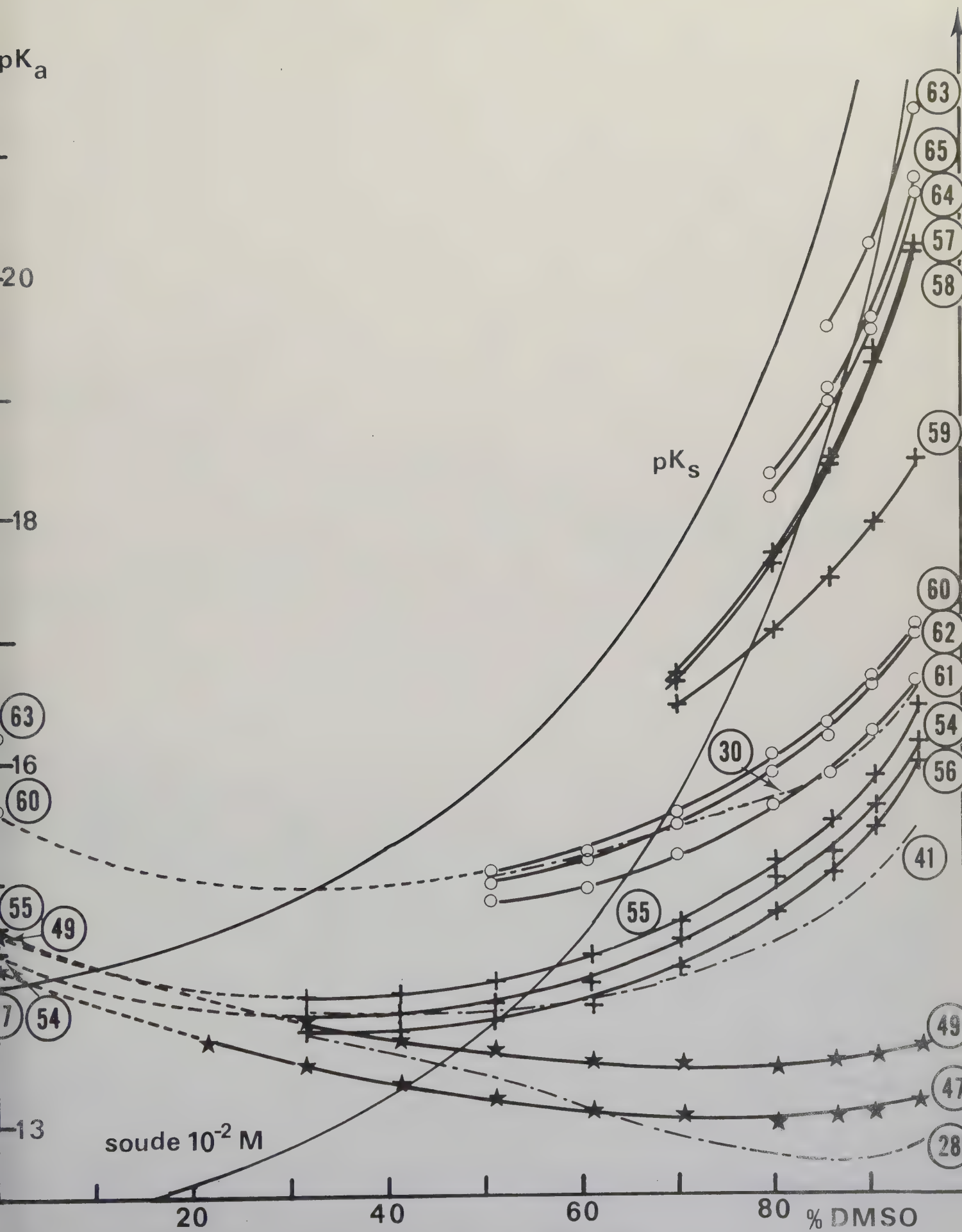
IV- Discussion :

Nous avons représenté sur les figures 33 et 34 l'influence de la composition du solvant sur l'acidité $\text{>N-H} \rightleftharpoons \text{-N}^{\ominus}$ des divers acides diphénylamine carboxyliques étudiés (indicateurs numérotés de 47 à 69). Il apparaît très nettement sur ces figures que l'ensemble des indicateurs anioniques AH^- , qui proviennent de la même polynitrodiphénylamine se divisent en deux groupes, à l'intérieur desquels les courbes $\text{pK}_a = f(\% \text{ DMSO})$ sont équidistantes. En effet, l'élévation de la teneur du milieu en diméthylsulfoxyde accroît notablement l'écart qui sépare les acidités des composés méta ou para carboxylés de leur isomère ortho, écart qui passe ainsi de deux unités pK environ dans le mélange contenant 50 % de DMSO à plus de quatre unités lorsque la composition du milieu atteint 95,5 %. Ce résultat est très important car nous retrouvons intégralement la distinction faite à partir des valeurs numériques des pentes d'extrapolation. La configuration très particulière des diphénylamines orthocarboxylates, que nous avons attribuée à l'existence d'un lien hydrogène intramoléculaire entre le proton aminé et le groupement -COO^- , (lien qui est renforcé par la présence de DMSO), se trouve donc confirmée.

A l'exception des dérivés trinitrés, nous n'avons pas pu déterminer l'acidité du proton aminé des anions nitrodiphénylamine carboxylates au moyen des solutions diluées de base forte dont le titre en DMSO ne dépasse pas 20-30 %. Dans ces milieux riches en eau, l'ionisation des indicateurs intervient, en effet, pour des concentrations d'ions OH^- supérieures à 1 M, de sorte que les techniques d'investigation que nous avons précédemment exposées sont inapplicables.

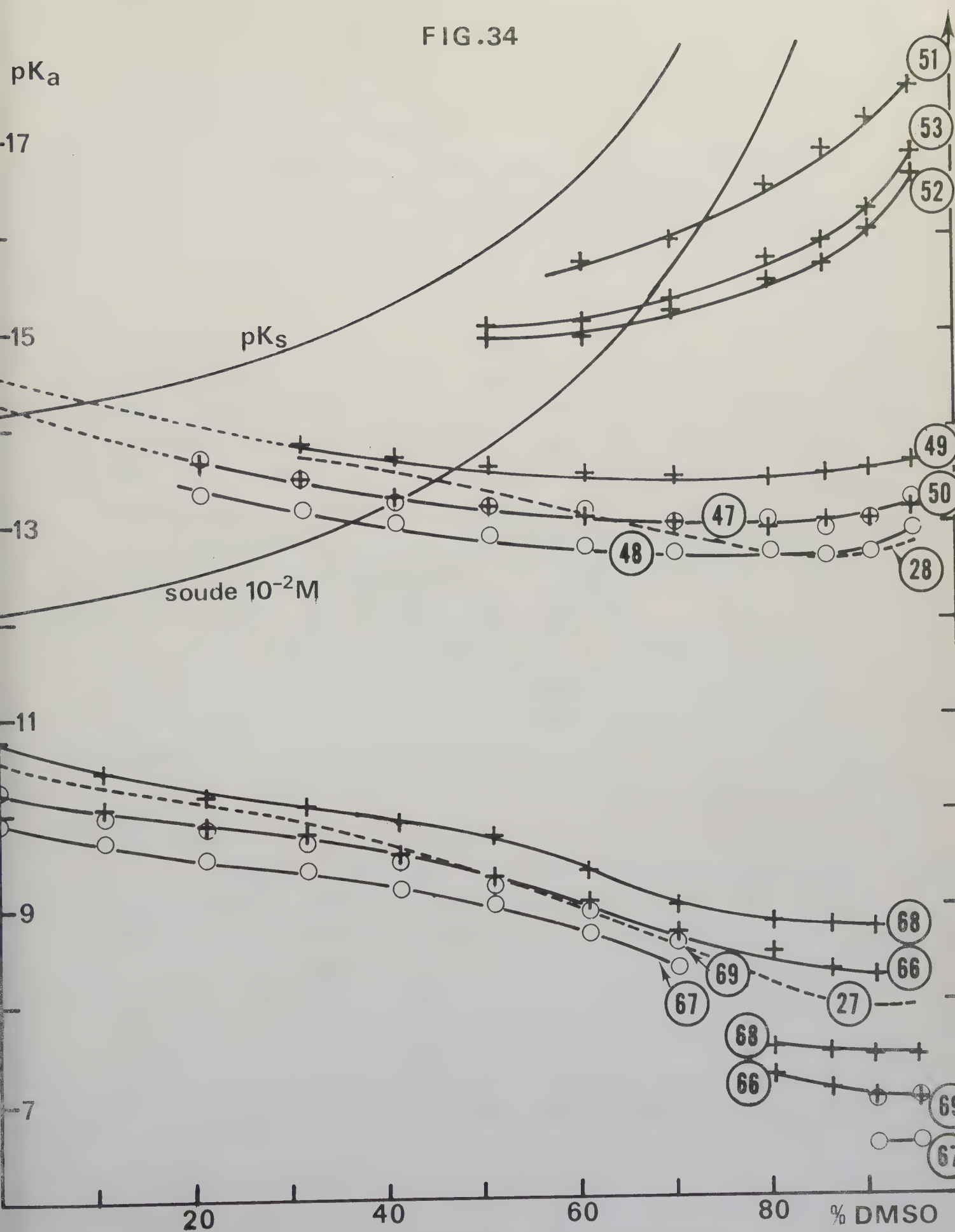
Lors d'un travail récent [70], la construction dans l'eau d'une fonction d'acidité $\text{H}_=$, relative à ces indicateurs anioniques, nous a permis néanmoins d'estimer l'acidité aqueuse d'un certain nombre de ces dérivés. En ce qui concerne les acides dinitro-2,4 diphénylamine carboxyliques -4' et 3' (et les acides aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxyliques -4' et 3' (indicateurs N° 47, 49, 54 et 55) les $\text{pK}_a^{\text{H}_2\text{O}}$ obtenus par fonction d'acidité, se trouvent justifiés dans la mesure où ils permettent de prolonger de façon très satisfaisante les courbes $\text{pK}_a = f(\% \text{ DMSO})$ jusqu'à l'eau pure (cf. fig. 33).

FIG. 33



la numérotation est celle des tableaux 28 et 37

FIG.34



la numérotation est celle des tableaux 28 et 37

Bien qu'il soit à priori très contestable de prolonger jusqu'au $pK_a^{H_2O}$ obtenu par fonction d'acidité, les constantes d'acidité relatives à l'acide nitro-4 diphénylamine carboxylique-4' (indicateur N° 60) et déterminées dans les mélanges contenant plus de 50 % de DMSO, le pK aqueux de cet acide devient par contre justifié si l'on remarque que les ΔpK qui séparent cet indicateur mononitré des acides aza-2 nitro-4 diphénylamine carboxyliques -4' et 3' sont pratiquement identiques dans les milieux voisins de 50 % de DMSO et dans l'eau.

Les variations d'acidité qui résultent du changement de milieu conduisent à classer les diphénylamines méta et para carboxylées suivant le nombre de substituants $-NO_2$. Ainsi, le passage de l'eau au milieu contenant 91 % de DMSO se caractérise par une exaltation importante de l'acidité des acides trinitrés ($\Delta pK_E^S = -2,0$) supérieure à celle des homologues dinitrés ($\Delta pK_E^S = -1,2$) tandis que les indicateurs carboxyliques dérivés de l'anilino-2 nitro-5 pyridine présentent une diminution d'acidité ($\Delta pK_E^S = +1,2$) semblable à celle des dérivés mononitré en 4 ($\Delta pK_E^S = +1,1$). A cet égard, il est nécessaire de rappeler que ces divergences de comportement, qui rejoignent les observations faites à propos des substrats neutres, résultent de la stabilisation des ions amidures par le DMSO, stabilisation d'autant plus importante que leur charge est dispersée.

D'autre part, les excellentes équidistances observées sur les figures 33 et 34 indiquent que l'accroissement de la mobilité du proton aminé, qui résulte de l'introduction d'un atome de chlore sur les sommets méta ou para du cycle carboxylé est pratiquement indépendant de la composition du mélange solvant ; nous avons déjà observé la constance de cet effet acidifiant dans le cas de la picrylaniline. Les exaltations d'acidité qui caractérisent ces chlorosubstitutions sont réunies dans le tableau 44.

Lorsque l'introduction de l'atome de chlore intervient sur les sommets -4' et -5' des diphénylamines orthocarboxyliques, la contribution des effets électroniques des groupements $-COOH$ ou $-COO^-$ sur l'équilibre d'ionisation $>NH \rightleftharpoons \bar{N}^-$ n'est pas modifiée de sorte que le ΔpK mesuré caractérise l'effet de substituant chloro. Ces effets qui dépendent très peu de la polynitrosubstitution de l'indicateur, se classent selon l'ordre indiqué par les constantes de Hammett ($\sigma_{mCl} > \sigma_{pCl}$). En revanche, les chlorosubstitutions qui se situent en α des fonctions $-COOH$ ou $-COO^-$ engendrent une moindre

TABLEAU 44

Influence de la chlorosubstitution sur l'acidité des diphénylamines (les augmentations d'acidité ont été calculées à partir des mesures réalisées dans le milieu contenant 95,5 % de DMSO).

Indicateur	Substituant	
	m-Cl	p-Cl
Acide trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-4'	0,47	-
Acide trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-3'	-	0,44
Acide trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-2'	0,63	0,62
Anion dinitro-2,4 diphénylamine carboxylate -4'	0,24	-
Anion dinitro-2,4 diphénylamine carboxylate -3'	-	0,38
Anion dinitro-2,4 diphénylamine carboxylate -2'	0,90	0,69
Anion aza -2 nitro-4 diphénylamine carboxylate-3'	-	0,44
Anion nitro-4 diphénylamine carboxylate-4'	0,46	-
Anion nitro-4 diphénylamine carboxylate-2'	0,70	0,57

exaltation de l'acidité ; nous allons voir que l'origine de ce phénomène réside dans la perte de conjugaison des substituants -COOH ou -COO^- avec le reste de la molécule.

Effets des substituants carboxylique et carboxylate sur l'acidité des polynitrodiphénylamines :

1°) Influence du substituant carboxylate :

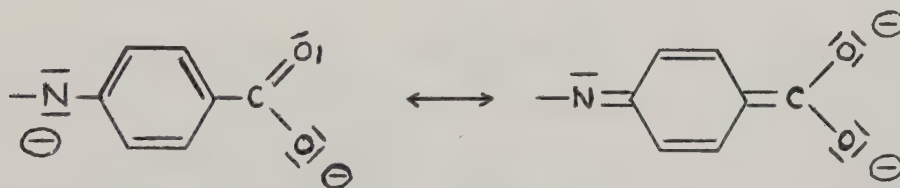
L'introduction du groupement carboxylate sur les substrats neutres AH dont les variations ont été représentées en pointillés sur les figures 33 et 34, modifie notablement leur comportement. Lorsque la substitution -COO^- intervient en ortho de la fonction amine, nous avons montré que la présence de diméthylsulfoxyde renforce considérablement le lien hydrogène intramoléculaire dans lequel est engagé le proton aminé, ce qui se traduit par une diminution importante de son acidité relative.

En ce qui concerne les substitutions méta et para -COO^- , le problème est moins complexe et pour le résoudre nous allons utiliser l'hypothèse de Taft qui consiste à séparer les "effets inducteurs I" des "effets de résonance R" [85]. Ainsi, la contribution du substituant X sur l'acidité du composé de base ($^{\circ}$), se caractérise par une variation d'acidité qui s'exprime en fonction des effets inducteur et de résonance au moyen des relations suivantes :

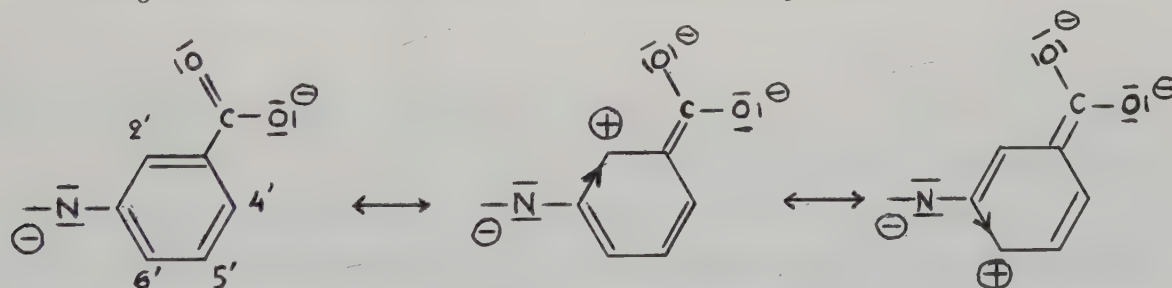
$$\text{pK}^{\text{m}} - \text{pK}^{\circ} = \text{I}^{\text{m}} + \text{R}^{\text{m}}$$

$$\text{pK}^{\text{p}} - \text{pK}^{\circ} = \text{I}^{\text{p}} + \text{R}^{\text{p}}$$

L'effet de résonance para (R^{p}) résulte de la délocalisation de la charge négative de l'anion amidure, délocalisation qui provient de la conjugaison des fonctions amidure et carboxylate et qui s'illustre au moyen des formes limites suivantes :



Par contre, la présence en méta du -N^- du groupement mésomère attracteur -COO^- , développé sur les sommets $-2'$ et $-6'$ une charge positive, ce qui induit une transmission partielle de la charge de l'ion amidure vers les sites adjacents :



Il résulte de cette action indirecte du substituant sur le centre réactif -N^- , que l'effet de résonance méta : R^{m} , sera toujours inférieur à R^{p} mais de même signe.

Contrairement aux effets de résonance dont l'importance témoigne du degré de recouvrement des orbitales π du sextet aromatique et du -COO^- , les effets inducteurs positifs ($+ \text{I}$), qui résultent de

la polarisation partielle de la liaison σ $\phi \rightarrow \text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix} \ominus$, et qui

se transmettent facilement à la fonction amidure par l'intermédiaire du sextet aromatique sont indépendants de la position du groupement carboxylate par rapport au plan du cycle aromatique.

Les variations d'acidité qui accompagnent la substitution en méta et en para par le groupement carboxylate ne permettent pas, en général, d'estimer individuellement les paramètres I^m , I^p , R^m et R^p , mais caractérisent uniquement l'effet global ($I + R$) du substituant. Cependant, lorsque l'un des sommets adjacents au site substitué porte déjà un gros groupement électronégatif, l'encombrement rend moins probable la configuration correspondant à la conjugaison du -COO^- avec le cycle. Ce phénomène peut devenir suffisamment important pour que les effets de résonance disparaissent. Dans l'hypothèse où l'encombrement stérique d'un atome de chlore, placé en ortho du groupement carboxylate inhibe complètement la résonance $\phi - \text{COO}^-$, la mesure des constantes d'acidité relatives d'une part aux deux anions diphénylamine carboxylates -4' (et -3') chloro -3' (et -4'), et d'autre part, aux substrats neutres homologues méta et para chloré, conduit immédiatement aux effets inducteurs :

$$\Delta pK_{3'Cl}^{3'Cl, 4'COO^-} = I^p$$

$$\Delta pK_{4'Cl}^{4'Cl, 3'COO^-} = I^m$$

Nous avons appliqué cette méthode d'investigation à la série trinitrée en -2,4 et 6 de la diphénylamine. Les valeurs numériques correspondant aux effets inducteur et de résonance du substituant COO^- sont groupées dans le tableau 45 et la figure 35 rend compte de leurs variations.

En ce qui concerne les effets de résonance, la figure 35 indique qu'ils dépendent très peu de la composition du mélange solvant: l'introduction de 75 % de DMSO n'accroît leur contribution que de 0,1 unité pK, contribution qui reste d'ailleurs supérieure de 0,3 unité en faveur de la résonance para. En revanche, l'augmentation de la teneur en diméthylsulfoxyde se caractérise par une augmentation très importante des effets inducteurs donneurs du substituant carboxylate. Très petits dans l'eau, ces paramètres dépassent en

FIG.35

Influence de la teneur en DMSO sur les effets inducteurs
et de résonances des substituants méta et para carboxylates

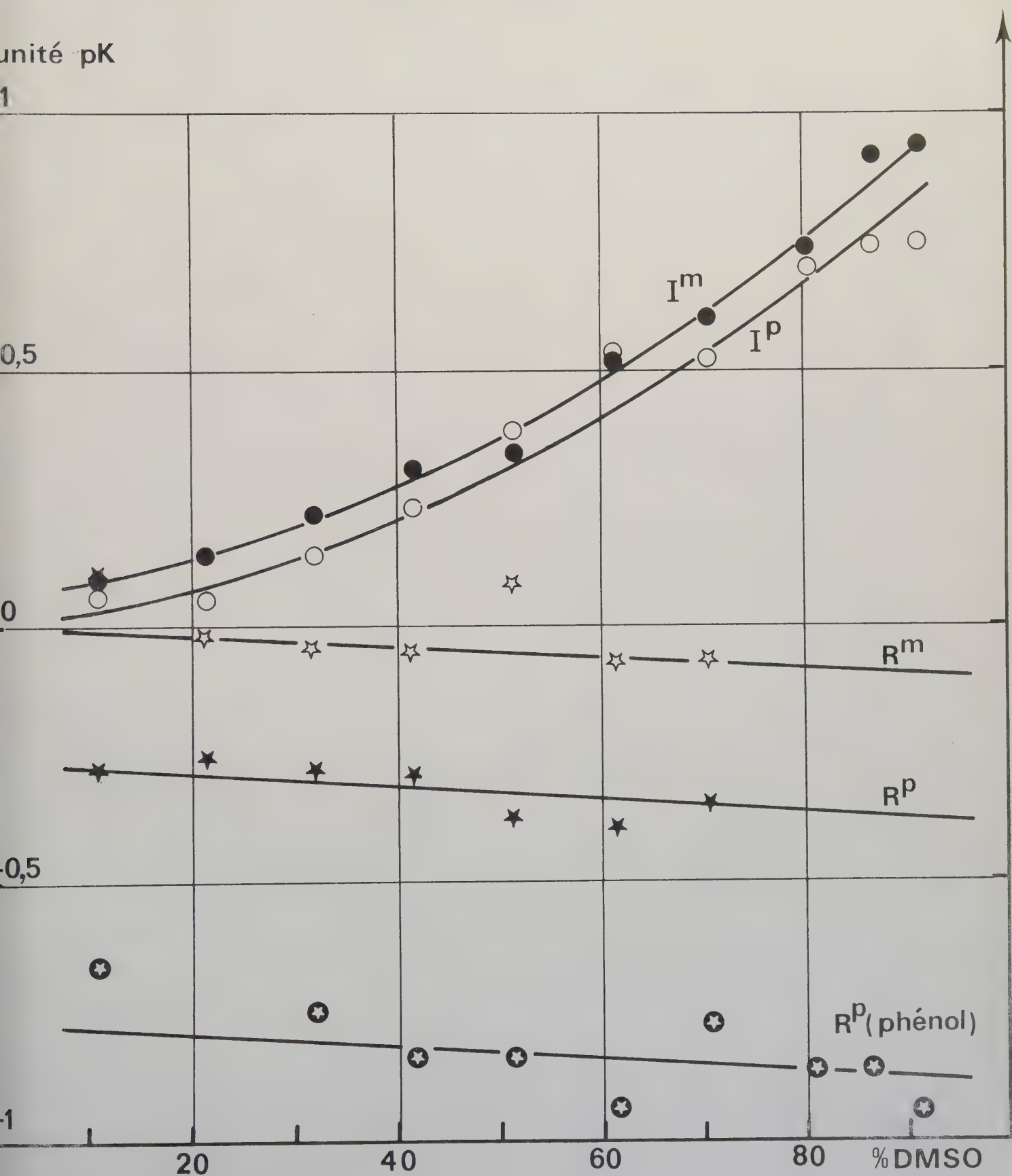


FIG. 36

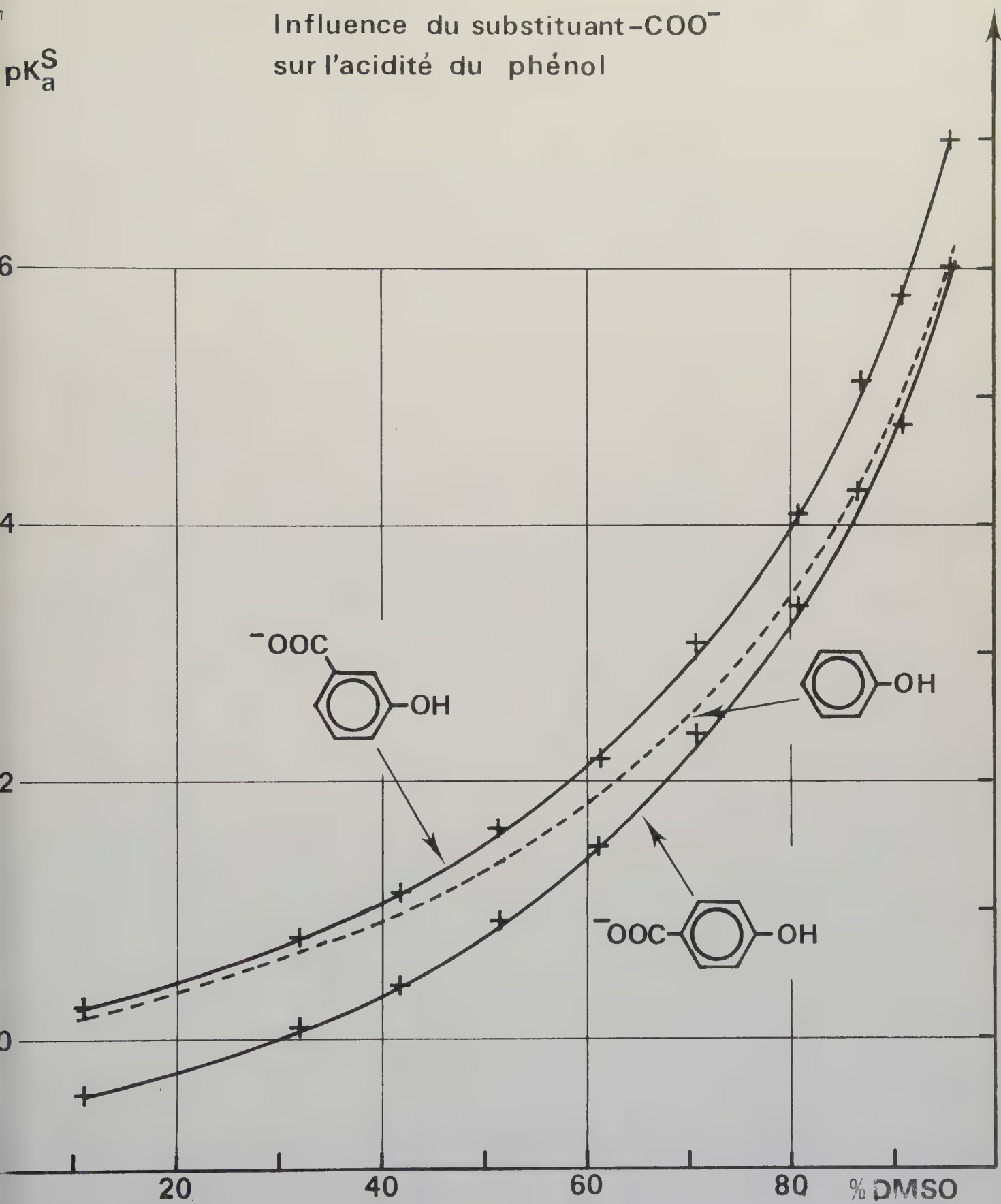


TABLEAU 45

Calcul des effets de résonance R'' des substituants méta et para. carboxylates dans la trinitro-2,4,6 diphénylamine

	$\Delta pK_B^A = pK^A - pK^B$	N° (a)	% DMSO en masse									
			10,8	21,3	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0
I ^m	ΔpK	69	0,09	0,14	0,22	0,31	0,34	0,52	0,60	0,74 ^c	0,91 ^c	0,94 ^c
		26										
		67										
		25	0,06	0,05	0,14	0,23	0,38	0,53	0,51	0,70 ^c	0,74 ^c	0,74 ^c
I ^m + R ^m	ΔpK	68	0,18	0,12	0,18	0,26	0,42	0,45	0,43	0,66	0,82	0,84
		27										
		66										
		27	- 0,22	- 0,21	- 0,14	- 0,06	0	0,13	0,16	0,34	0,37	0,33
I ^p + R ^p	ΔpK											

(a) La numérotation correspond à celle des tableaux 28 et 37

(b) Valeurs interpolées sur les droites R = f(% DMSO) : fig. 35

(c) Valeurs calculées à partir des interpolations (a).

effet 0,6 unité vers 75 % de solvant dipolaire aprotique. La cause d'une telle variation réside, sans aucun doute, dans la modification de solvatation de l'ion carboxylate qui accompagne le changement de milieu. Alors qu'en milieu aqueux, la solvatation très importante par lien H de l'anion COO^- est de nature à disperser notablement la charge négative à travers les molécules d'eau, l'élévation de la teneur en DMSO, solvant non donneur de lien H et qui, de plus, est un mauvais solvatant des anions à charge localisée [38], en favorisant la polarisation de la liaison σ ($\text{O} \leftarrow \text{COO}^-$), augmentera les effets inducteurs. Il convient en outre de noter que l'hypothèse de Taft en milieux aqueux : $I^m \simeq I^p$ [85] est assez bien vérifiée dans les milieux mixtes eau-DMSO puisque la différence positive $I^m - I^p$ reste toujours inférieure à 0,1 unité pK.

Ainsi, dans les mélanges très riches en eau, l'effet de résonance para ($-R^p$) est prépondérant : la substitution para COO^- se caractérise par un effet acidifiant très appréciable. Lorsque le milieu s'enrichit en DMSO, l'effet $+I^p$ croît très rapidement de sorte que l'anion carboxylate perd progressivement son influence acidifiante qui devient nulle dans la solution contenant 50 % de DMSO ; au-delà I^p reste supérieur à R^p en valeur absolue ce qui identifie la situation à celle qui caractérise le substituant méta- COO^- quelque soit la composition du mélange solvant.

En ce qui concerne l'influence de la substitution méta ou para $-\text{COO}^-$ sur l'acidité des dinitro-2,4, aza-2 nitro-4, et nitro-4 diphénylamine et même sur l'acidité du phénol, l'examen des tracés $\text{pK}_a = f(\% \text{ DMSO})$ correspondants (fig. 33 et 36) suggèrent une situation analogue à celle de la série trinitrée (fig. 34). En outre dans la mesure où la substitution méta- COO^- se caractérise dans chaque mélange par des effets $I^m + R^m$ voisins (tableau 46), ce qui indique qu'en première approximation I^m est indépendant de la nature du centre réactif (amidure ou phénate), on pourra estimer les paramètres R en prenant pour I la moyenne arithmétique $\bar{I} = 1/2(I^m + I^p)$ correspondant à la série trinitrée. Les résultats réunis dans le tableau 46 indiquent tout d'abord que le nombre de groupements nitro présents sur la diphénylamine n'a que très peu d'influence sur les effets de résonance méta et para du COO^- . En revanche, l'exaltation de

* Les petites fluctuations de R^p sont trop imprécises pour que nous puissions dégager l'incidence de la polynitrosubstitution de la diphénylamine sur l'effet de résonance para du groupement $-\text{COO}^-$

TABLEAU 46

Calcul des effets de résonance des substituants méta et paracarboxylates dans les diphenylamines diversement substituées et dans le phénol

% DMSO en masse		10,8	31,7	41,4	51,2	61,2	70,5	80,4	86,4	91,0
$\bar{I} \simeq I^m \simeq I^p$		0,07	0,18	0,27	0,36	0,53	0,56	0,72	0,83	0,84
Dinitro-2,4 diphenylamine	$I^m + R^m$		0,12	0,13	0,23	0,43	0,61	0,72	0,85	0,84
	$I^p + R^p$		- 0,23	- 0,14	- 0,17	0,01	0,17	0,26	0,39	0,34
	R^m		- 0,06	- 0,14	- 0,13	- 0,10	- 0,05	0	0,02	0
	R^p		- 0,41	- 0,41	- 0,53	- 0,52	- 0,39	- 0,46	- 0,44	- 0,50
Aza-2 nitro-4 diphenylamine	R^m		0,13	0,20	0,25	0,40	0,47	0,65	0,75	0,86
	R^p		- 0,04	- 0,03	0,07	0,17	0,32	0,50	0,49	0,61
	$I^p + R^p$		- 0,05	- 0,07	- 0,11	- 0,13	- 0,09	- 0,07	- 0,08	0,02
			- 0,22	- 0,30	- 0,33	- 0,36	- 0,24	- 0,22	- 0,34	- 0,23
Nitro-4 diphenylamine	$I^p + R^p$				0,06	0,05	0,14	0,37	0,43	0,53
					- 0,30	- 0,48	- 0,42	- 0,35	- 0,40	- 0,31
	$I^m + R^m$	0,08	0,09	0,15	0,22	0,26	0,48	0,57	0,80	0,75
	$I^p + R^p$	- 0,59	- 0,57	- 0,57	- 0,48	- 0,41	- 0,22	- 0,15	- 0,04	- 0,11
Phénol	R^m	0,01	- 0,09	- 0,12	- 0,14	- 0,27	- 0,08	- 0,16	- 0,03	- 0,09
	R^p	- 0,66	- 0,75	- 0,84	- 0,84	- 0,94	- 0,78	- 0,87	- 0,87	- 0,95

l'acidité du proton phénolique qui résulte de l'introduction de l'ion carboxylate en para est notablement supérieure aux ΔpK correspondants des diphénylamine. Ce phénomène qui exprime la résonance para plus marquée entre les groupes $-COO^-$ et $-O^-$ par rapport aux ions $-COO^-$ et $-\underline{N}^-$ (fig. 35) n'est pas surprenant puisque la charge négative des ions amidures des nitrodiphénylamine est déjà en partie délocalisée dans les cycles nitrés.

L'examen des figures 33, 34 et 36 suscite également une autre observation que l'imprécision des paramètres I et R ne permet pas toujours de remarquer. On constate ainsi, que les courbes de pK relatives aux composés méta et para carboxylés de même polynitrosubstitution, présentent dans les milieux soit très riches en eau (de teneur inférieure à 30 % de DMSO), soit très riches en DMSO (de teneur supérieure à 85 % de DMSO), d'assez bonnes équidistances avec la courbe caractéristique du substrat neutre. Ce résultat qui reflète alors l'indépendance de $I + R$ avec la composition de la solution est très important. En effet, dans la mesure où R est pratiquement constant, il en résulte une invariance des effets inducteurs ce qui signifie que dans ces régions extrêmes de composition, l'addition du cosolvant est pratiquement sans incidence notable sur la solvation du groupement carboxylate.

Le parallélisme qui relie dans les milieux riches en eau l'acidité d'un substrat neutre à celles de ses homologues carboxylés nous permet d'estimer assez facilement le pK dans l'eau de cet indicateur. En effet, alors que la solubilité dans l'eau des diphénylamine neutres AH est très insuffisante pour déterminer spectrophotométriquement leur constante d'acidité, nous avons montré que l'introduction d'un substituant carboxylate élimine cet inconvénient [70], de sorte qu'en extrapolant à l'eau pure les résultats obtenus dans les mélanges eau-DMSO, nous obtenons les pK_a^E suivants :

dinitro-2,4 diphénylamine	$\approx 14,4$
anilino-2 nitro-5 pyridine	$\approx 14,5$
nitro-4 diphénylamine	$\approx 15,7$

2°) Influence du substituant carboxylique sur l'acidité de la picrylaniline :

L'acidité des acides benzoïques substitués est très supérieure,

dans la plupart des solvants protiques usuels, à celle des phénols et des anilines ($\phi\text{-NH}_2 \rightleftharpoons \phi\text{-NH}^-$) de même substitution de sorte que si l'on a pu déterminer la contribution du groupe carboxylate sur l'ionisation des anilines, des phénols et des acides benzoïques (seconde acidité des acides phtaliques, pyridine dicarboxyliques.....), l'influence acidifiante du substituant -COOH sur ces fonctions, n'est mesurable que dans le cas particulier des acides dicarboxyliques (première acidité) et de certains amino-acides (influence du -COOH sur l'acidité du cation -NH_3^+ [84]).

Nous avons vu que l'élévation de la teneur en DMSO se caractérise par une exaltation notable de la mobilité du proton aminé des homologues de la picrylaniline de sorte que, dans les milieux très riches en DMSO (91 et 95,5 %), l'ionisation de la fonction carboxylique des acides trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxyliques-4', -3' et -2' intervient après la neutralisation complète de la fonction amine. Nous pouvons donc pour la première fois, mesurer l'influence acidifiante du substituant carboxylique sur l'équilibre d'ionisation : $\text{>NH} \rightleftharpoons \text{>N}^- + \text{H}^+$. Déjà très appréciable lorsque l'introduction du groupe -COOH a lieu en méta (0,5 unité pK) les augmentations d'acidité relatives aux para et orthosubstitutions atteignent respectivement 1 et 1,8 unités pK. D'autre part, en ce qui concerne les méta et para substitutions, nous pouvons séparer les effets de résonance des effets inducteurs. Alors que dans ces milieux riches en DMSO, les effets de résonance ($R_{\text{COOH}}^m \simeq -0,1$, $R_{\text{COOH}}^p \simeq -0,5$) sont peu différents de ceux du groupe -COO^- , en revanche, les effets inducteurs I^m et I^p du -COOH sont négatifs et voisins de 0,4 unité pK.

C H A P I T R E V

RELATION ENTRE LES PARAMETRES R.M.N. ET LES ACIDITES DES PHENOLES
ET DES ARYLAMINES

I- Corrélations entre l'acidité et le déplacement chimique du proton hydroxylé des phénols.

La résonance magnétique nucléaire a permis d'effectuer dans le DMSO d'excellentes corrélations entre les déplacements chimiques du proton hydroxylé des phénols et les σ de Hammett, [63-64-65], les composés orthosubstitués se différenciant néanmoins des dérivés méta et para substitués [65]. Si pour chaque mélange eau-DMSO (S), nous portons la constante d'acidité d'un phénol (tableau 12) en fonction du déplacement chimique de son proton acide mesuré à 40°C dans le DMSO pur (tableau 47), nous obtenons une droite avec un taux de corrélation excellent (figure 37). L'existence des relations linéaires $pK_a^S = f(pK_a^E)$ que nous avons obtenues au chapitre II (figure 13) permet également de relier linéairement les pK_a des phénols mesurés à 25°C dans l'eau aux δ_{OH} déterminés à 40°C dans le DMSO pur ; nous présentons sur la figure 38 la corrélation linéaire obtenue à partir des valeurs expérimentales du tableau 47. L'existence d'une telle relation $\delta_{OH} = A.pK_a^E + B$ n'est d'ailleurs pas limitée au DMSO puisque les mesures RMN effectuées dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) conduisent à un résultat identique : le graphe $\delta_{OH}^{HMPT} = f(pK_a^E)$ est, en effet, linéaire avec un taux de corrélation satisfaisant (fig. 38). L'utilisation de solvants dipolaires aprotiques tels que le DMSO et l'HMPT pour l'étude R.M.N. des phénols est souhaitable dans la mesure où le déplacement chimique du proton hydroxylé est indépendant de la concentration en soluté [63-64-65-93-]. Ce résultat implique l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire entre l'H acide du phénol et le solvant,



liaison d'ailleurs plus forte dans l'hexamétopol [94] comme en témoigne le glissement des δ_{OH} , voisin d'une unité 10^{-6} , vers les champs magnétiques faibles [93].

Contrairement aux corrélations $\delta_{OH} = f(\sigma)$ réalisées dans ces deux solvants aprotiques [65-93], les relations linéaires $\delta_{OH} = f(pK_a)$ présentées figures 37 et 38 définissent une famille homogène dans

TABLEAU 47

Phénol	$pK_a^{H_2O} (25^\circ C) (a)$	$\delta_{OH}^{DMSO} (40^\circ C)$	$\delta_{OH}^{HMPT} (40^\circ C) (g)$
H	10,00	9,23(e, f)	10,30
o-fluoro	8,70	9,70(f)	
m-fluoro	9,21	9,70(e)	
p-fluoro	9,91	9,28(e) - 9,33(f)	
o-chloro	8,53	10,00(f)	
m-chloro	9,13	9,78(e) - 9,81(f)	
p-chloro	9,42	9,56(e) - 9,60(f)	
o-bromo	8,44	10,07(f)	11,27
m-bromo	9,03	9,79(e)	10,88
p-bromo	9,36	9,60(e) - 9,62(f)	10,75
o-iodo	8,51	10,20(f)	11,35
p-iodo	9,30	9,60(f)	
o-méthyl	10,29	9,10(f)	10,22
m-méthyl	10,09	9,12(e) - 9,15(f)	10,15
p-méthyl	10,26	8,99(e) - 9,03(f)	10,02
o-méthoxy	9,98	8,76(f)	9,92
m-méthoxy	9,65	9,41(e)	10,30
p-méthoxy	10,21	8,83(e) - 8,80(f)	9,80
o-formyl	8,34(b)	10,75(f)	
p-formyl	7,60(c)	10,57(f)	
o-acétyl	10,06(b)	11,97(f)	
p-acétyl	8,05(c)	10,28(f)	
o-cyano	7,18	10,97(f)	
p-cyano	7,97(d)	10,55(f)	
o-nitro	7,21	10,8(f)	12,1
m-nitro	8,38	10,37(f)	11,57
p-nitro	7,15	10,97(e) - 10,9(f)	11,9
o-amino		non observable(f)	
m-amino		8,77(f)	
p-amino		8,28(e)	9,07
o-trifluorométhyl		10,44(f)	
m-trifluorométhyl		10,04(f)	11,12
p-trifluorométhyl		10,23(f)	
o-phényl		9,46(f)	10,57
m-phényl			10,47
p-phényl		9,55(f)	10,53
m-phénoxy		9,54(f)	
p-phénoxy		9,31(f)	

a) Réf. 90

b) Réf. 92

c) Réf. 57

d) Réf. 91

e) Réf. 63

f) Réf. 65

g) Réf. 93.

FIG.37

Corrélations relatives aux phénols

S: milieux Eau-DMSO

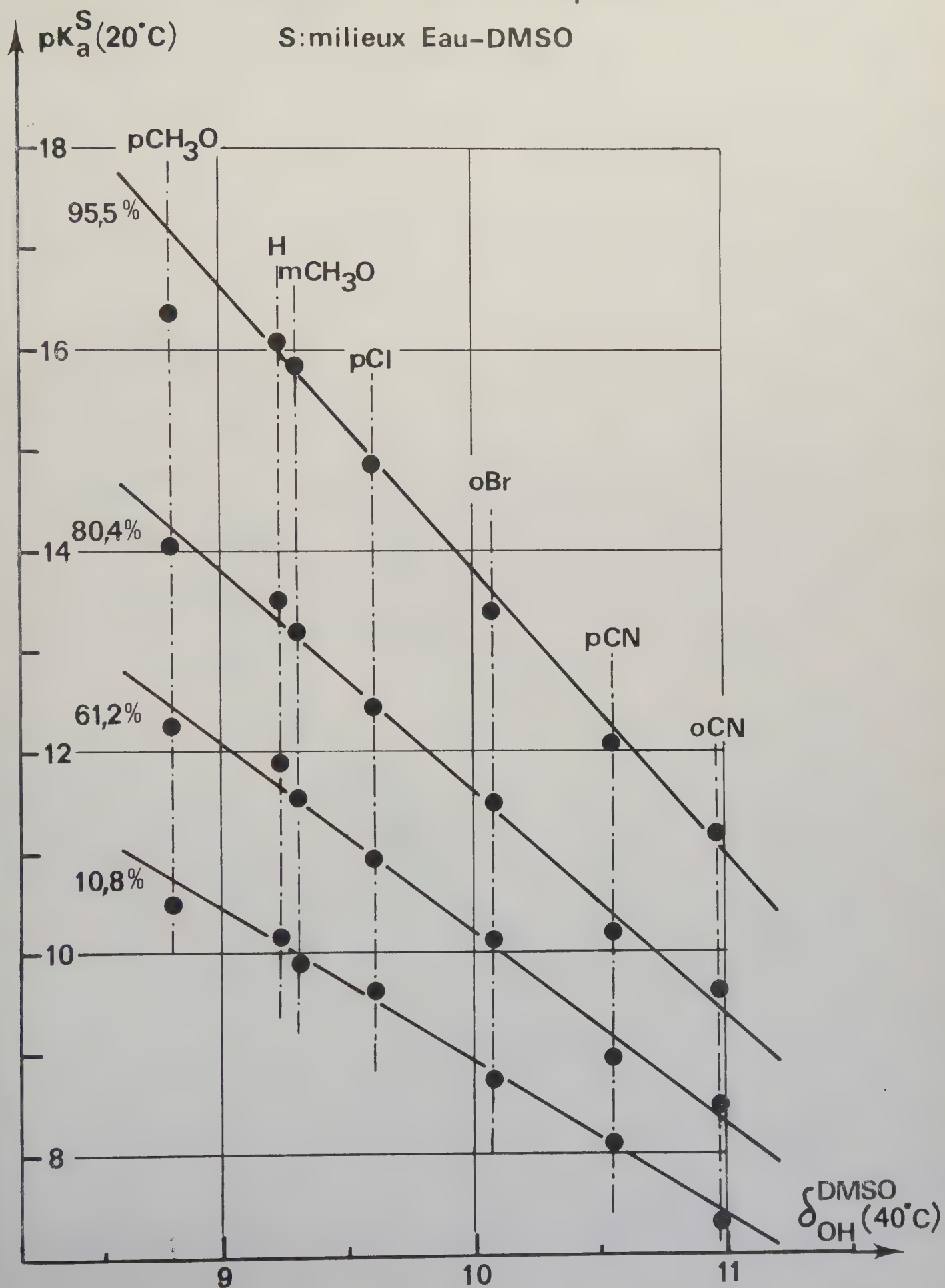
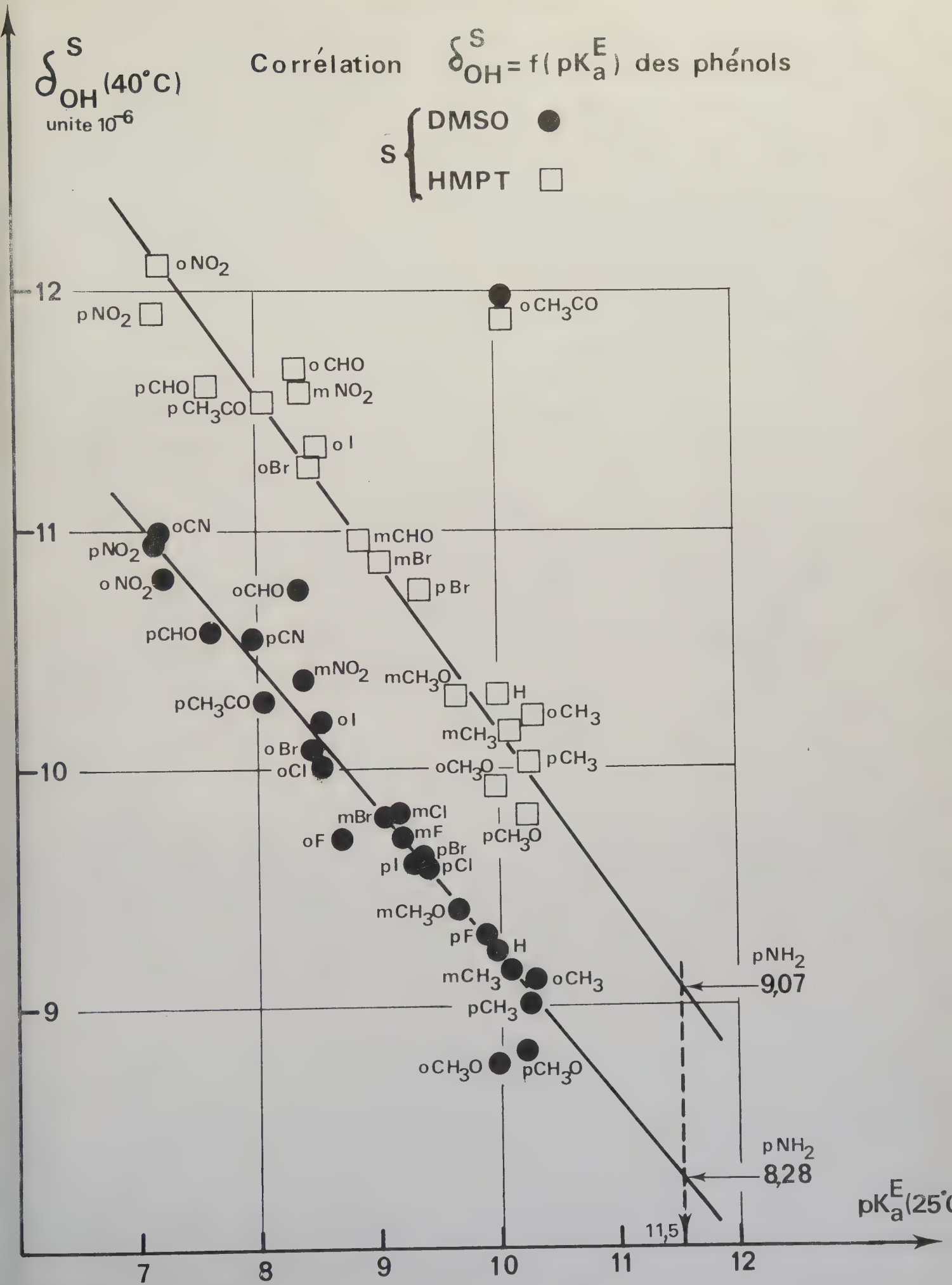
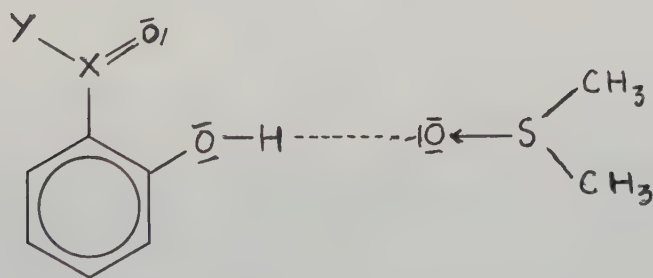
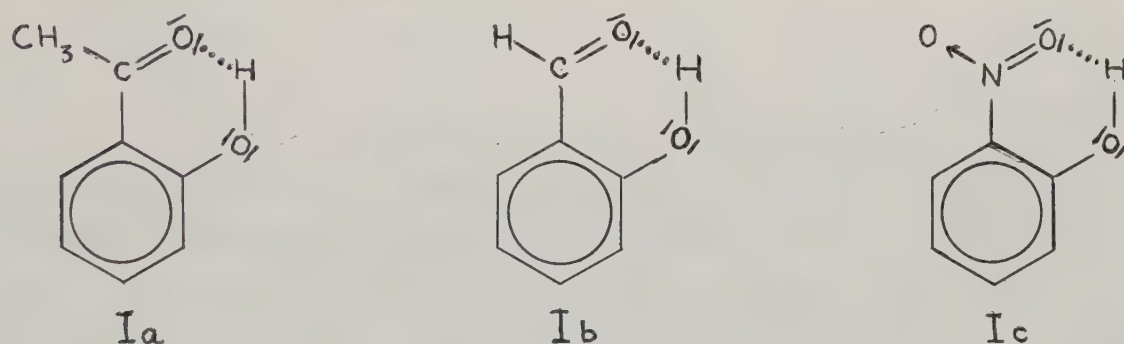


FIG. 38



laquelle s'intègrent la plupart des phénols ortho substitués et notamment les ortho cyano et ortho nitro phénols. Ce résultat suggère que la variation des "effets électroniques", qui résulte du déplacement du substituant des position para ou méta à la position ortho, affecte alors de façon équivalente la mobilité et le déplacement chimique du proton acide. Parmi les dérivés ortho dont le comportement ne satisfait pas à la corrélation, on relève des déviations relativement faibles pour l'aldéhyde salicylique, l'orthométhoxyphénol et l'orthofluorophénol qui se rapprochent ainsi des acides ortho méthoxy et ortho fluoro-benzoïques étudiés par THUAIRE dans les mélanges eau-éthanol [95]. En revanche, l'hydroxy-2 acétophénone s'écarte considérablement des droites $\delta_{OH} = f(pK_a^E)$ (C.f. figure 38) et s'oppose ainsi à l'ortho nitro phénol. Il faut certainement rechercher la cause de ces divergences dans le lien H intramoléculaire qui unit le proton acide à l'oxygène du substituant ortho créant ainsi un pseudocycle à six chaînons (formes I_a, b, c ci-dessous)



II

Dans un milieu inerte tel que le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane..., la force de ces liens sera maximum. Par contre, lorsque le solvant devient accepteur de liaison hydrogène, il y aura compétition entre les liaisons intermoléculaires II et intramoléculaires I, les premières s'établissant

au détriment des secondes. Si dans le DMSO et l'HMPT, la forme II paraît majoritaire pour l'ortho nitro phénol, qui s'intègre ainsi dans la famille homogène des phénols, la forme I est certainement prépondérante pour l'hydroxy-2 acétophénone [65], alors que l'aldéhyde salicylique se présente sous forme d'un mélange des espèces I et II*.

II- Application de la R.M.N. à la détermination des constantes d'acidité des phénols.

En raison des corrélations $\delta_{OH} = f(pK_a^S)$ que nous venons de décrire, dans lesquelles S représente l'eau ou un mélange eau-DMSO (fig. 37 et 38), la mesure du déplacement chimique du proton hydroxylé doit permettre d'estimer l'acidité d'un phénol, soit dans l'eau, soit dans n'importe quel milieu mixte eau-DMSO, à condition toutefois de s'assurer que le phénol étudié appartient bien à la famille considérée. Pour cela, la mesure du δ_{OH} dans deux solvants très polaires tels que le DMSO et l'HMPT est indispensable puisque seule la cohérence entre les interpolations effectuées sur les deux droites $\delta_{OH}^{DMSO} = f(pK_a^S)$ et $\delta_{OH}^{HMPT} = f(pK_a^S)$ est un critère d'appartenance du phénol à la famille. A cet égard, le tableau 48 réunit les valeurs numériques relatives aux pK_a^S de divers phénols, valeurs que nous avons interpolées à partir des mesures R.M.N. relevées soit dans le DMSO, soit dans l'HMPT : la cohérence entre les deux séries de résultats est excellente et permet d'estimer les constantes d'acidité avec une incertitude qui dépasse rarement 1/10 d'unité pK.

TABLEAU 48

Comparaison entre les pK_a^S interpolés à partir des mesures R.M.N. réalisées dans le DMSO et dans l'HMPT.

Phénol	Solvant RMN	% DMSO en masse					
		10,8	41,4	61,2	80,4	91,0	95,5
ortho nitro	DMSO	7,55	8,1	8,6	9,5	10,6	11,5
	HMPT	7,5	8,2	8,7	9,8	10,6	11,4
para acétyl	DMSO	8,4	9,0	9,7	10,85	12,05	13,0
	HMPT	8,3	8,95	9,7	10,95	12,0	12,7
ortho iodo	DMSO	8,55	9,15	9,85	11,1	12,3	13,2
	HMPT	8,6	9,25	9,95	11,3	12,45	13,15
para amino	DMSO	11,8	12,6	13,9	16,0	17,8	18,8
	HMPT	11,9	12,8	14,0	16,1	18,0	19,2

* Notons que, dans la mesure où l'HMPT se caractérise par un pouvoir accepteur de liaison hydrogène supérieur à celui du DMSO, le pourcentage de la forme II doit être supérieur dans ce solvant, ce qui est conforme au résultat expérimental : le point représentatif de l'aldéhyde salicylique accuse, en effet, une déviation plus faible dans l'HMPT que dans le DMSO (fig. 38).

TABLEAU 49

Détermination des constantes d'acidité de divers phénols à 20°C
à partir des mesures R.M.N.

Phénol	% DMSO en masse					
	10,8	41,4	61,2	80,4	91,0	95,5
m-fluoro	9,4	10,0	10,9	12,3	13,7	14,7
p-fluoro	10,0	10,7	11,7	13,3	14,8	15,8
o-chloro	8,9	9,5	10,3	11,6	12,9	13,8
m-chloro	9,2	9,9	10,7	12,1	13,4	14,4
m-bromo	9,2	9,9	10,7	12,2	13,5	14,4
p-bromo	9,5	10,2	11,1	12,5	13,9	15,0
o-iodo	8,6	9,2	9,9	11,2	12,4	13,2
p-iodo	9,5	10,2	11,1	12,6	14,0	15,0
o-méthyl	10,4	11,1	12,2	13,8	15,3	16,4
m-méthyl	10,3	11,1	12,1	13,8	15,4	16,4
p-méthyl	10,6	11,3	12,4	14,0	15,7	16,8
m-formyl	9,2	9,9	10,7	12,2	13,4	14,3
p-formyl	7,9	8,5	9,1	10,1	11,2	12,2
p-acétyl	8,3	9,0	9,7	10,9	12,0	12,9
o-nitro	7,5	8,1	8,6	9,6	10,6	11,4
m-nitro	8,3	8,9	9,6	10,7	11,8	12,6
p-nitro	7,4	7,9	8,4	9,3	10,3	11,2
m-amino	11,0	11,7	12,9	14,7	16,4	17,4
p-amino	11,8	12,7	13,9	16,0	17,9	19,0
o-trifluorométhyl	8,1	8,7	9,3	10,5	11,6	12,5
m- "	8,8	9,5	10,3	11,6	12,8	13,7
p- "	8,5	9,1	9,8	11,0	12,2	13,1
o-phényl	9,8	10,5	11,4	12,9	14,4	15,3
m-phényl	9,9	10,7	11,5	13,2	14,6	15,6
p-phényl	9,7	10,4	11,2	12,8	14,2	15,1
m-phénoxy	9,7	10,4	11,2	12,8	14,2	15,1
p-phénoxy	10,0	10,8	11,7	13,3	14,8	15,8

Nous avons ainsi déterminé, par cette méthode, l'acidité d'un grand nombre de phénols diversement substitués dans les milieux mixtes eau-DMSO : les pK_a^S correspondants sont consignés dans le tableau 49.

Dans la mesure où une dégradation rapide de l'anion phénate rend difficile la détermination de l'acidité du phénol correspondant à l'aide des méthodes classiques, le procédé d'investigation que nous venons de décrire présente un intérêt incontestable. Sur ce point, l'exemple du para amino phénol est significatif. Lors du choix des acides utilisés pour confectionner nos mélanges tampons -chapitre II- nous avons du, en effet, écarter le para amino phénol en raison d'une forte coloration violette qui se développe, dans le tampon aqueux neutralisé au demi. Cette coloration a déjà été observée par KUHN et WASSERMANN [96] qui pourtant, n'hésitent pas à attribuer à ce composé un pK_a^E égal à 10,3. En interpolant sur la figure 38 les valeurs des déplacements chimiques du proton hydroxylé mesurées dans le DMSO ($8,28 \cdot 10^{-6}$) et dans l'HMPT ($9,07 \cdot 10^{-6}$), nous obtenons un pK_a^E (25°C), voisin de 11,5 (c.f. figure 38), compatible avec les valeurs de la constante du substituant para amino : $\sigma \simeq 0,66$ [97] et de la constante de réaction : $\rho_E \simeq 2,23$, relative aux phénols [90].

III- Corrélations entre l'acidité et le déplacement chimique du proton aminé des arylamines.

De nombreuses études d'anilines diversement substituées ont été réalisées, ces dernières années, par résonance magnétique nucléaire. Si elles ont permis de relier le déplacement chimique de l'hydrogène aminé, mesuré dans des solvants très variés tels que le tétrachlorure de carbone [98], le chloroforme [98], le cyclohexane [99] ou des solvants dipolaires aprotiques : acétonitrile [98], DMSO [100-102], aux constantes de substituants σ de Hammett, elles ont également conduit à des corrélations très correctes entre le pK_{BH}^+ relatif à l'équilibre aqueux suivant :



et le δ_{NH} repéré dans le chloroforme [101], le cyclohexane [99] ou le DMSO [102]. Dans la mesure où, comme pour les phénols, on peut espérer prédire les constantes K_{BH}^E à partir des droites $\delta_{NH} = f(pK_{BH}^E)$, le choix du solvant RMN est primordial puisqu'il conditionne la précision de la méthode et, à cet égard, l'utilisation des solvants dipolaires aprotiques

est préférable. C'est, en effet, dans ces solvants très accepteurs de liaison hydrogène que l'on observe les plus grands déplacements du δ_{NH} qui varie ainsi de 1,3 et $1,0 \cdot 10^{-6}$ par unité σ dans le DMSO et l'acétonitrile [100-98] alors que les variations $\Delta\delta_{\text{NH}}$ mesurées dans les solvants inertes sont beaucoup plus faibles : $\Delta\delta_{\text{NH}}(\text{CCl}_4) = 0,53 \cdot 10^{-6}$ et $\Delta\delta_{\text{NH}}(\text{cyclohexane}) = 0,35 \cdot 10^{-6}$ par unité σ [98-99]*

Dans le but d'apporter quelques informations sur la solvation des anilines dans le diméthylsulfoxyde, nous avons mesuré dans ce solvant les déplacements chimiques du proton aminé des indicateurs que nous avons étudiés au chapitre III : les valeurs obtenues, exprimées en unité 10^{-6} par rapport au tétraméthylsilane, sont réunies dans le tableau 50 avec celles déterminées par LYNCH, MAC DONALD et WEBB [100]. La figure 39 montre qu'à l'exception des orthochloro et orthobromo anilines, le déplacement chimique mesuré dans le DMSO du proton aminé des anilines monosubstituées est en corrélation linéaire avec l'acidité des cations aniliniums correspondants et il en est de même du δ_{NH} des anilines méta et para substituées, enregistré dans l'acétonitrile (tableau 50 et fig. 39). Dans le DMSO, le comportement des nitro-2 et chloro-4 nitro-2 anilines, dont les points représentatifs se placent sur la droite $\delta_{\text{NH}}^{\text{DMSO}} = f(\text{pK}_{\text{BH}}^+)$, est identique à celui du nitro-2 phénol. Ce résultat résulte du pouvoir accepteur de liaison hydrogène du DMSO suffisamment fort pour rompre complètement l'association intramoléculaire **, association qui a été mise en évidence par spectrographie RMN [99-101-103 à 107], UV [108-109] et IR [108-110 à 112], dans diverses ortho nitranilines substituées, en solution dans des solvants de faible polarité. Dans le chloroforme, par exemple, le composé ortho nitro substitué ne s'intègre pas à la famille constituée par la plupart des N-méthyl anilines [101] (fig. 39) et il en est d'ailleurs de même pour la N-méthylaniline orthosubstituée par le groupement $-\text{COOCH}_3$: pour ces deux composés, la liaison hydrogène intramoléculaire, particulièrement puissante dans CDCl_3 , contribue au déplacement du δ_{NH} vers les champs faibles : $\Delta\delta \approx 3 \cdot 10^{-6}$.

* Dans un solvant donneur de liaison hydrogène tel que le chloroforme, la situation est intermédiaire et, par unité σ , le déplacement du δ_{NH} relatif aux anilines, qui est de $0,7 \cdot 10^{-6}$ [98], est très voisin du $\Delta\delta_{\text{NH}} \approx 0,8 \cdot 10^{-6}$ qui correspond aux N-méthylanilines [101].

** Lors d'une étude d'anilines, effectuée récemment par RMN à basse température dans l'acétone, nous avons pu, dans certains cas, mettre en évidence la non équivalence des protons aminés [120] ; les résultats relatifs aux ortho nitranilines suggèrent la coexistence de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

TABLEAU 50

Anilines	pK_{BH}^E (25°C)	pK_a^S (20°C) (b)	δ_{NH}^{DMSO} (37°C)	δ_{NH}^{ACN} (37°C) (c)
H	4,60 ^a		4,80 ^c	3,87
Méthoxy-2	4,52 ^a		4,60 ^c	
Méthoxy-3	4,23 ^a		4,91 ^c	
Méthoxy-4	5,34 ^a		4,50 ^c	
Méthyl-2	4,45 ^a		4,63 ^c	
Méthyl-3	4,73 ^a		4,78 ^c	3,76
Méthyl-4	5,08 ^a		4,70 ^c	3,71
Diméthyl-2,6	3,95 ^e		4,38 ^c	
Phényl-4	4,35 ^e		5,15 ^c	4,11
Fluoro-3	3,59 ^a		5,25 ^c	
Chloro-2	2,65 ^a		5,20 ^c	
Chloro-3	3,52 ^a		5,31 ^c	4,15
Chloro-4	3,98 ^a		5,15 ^c	3,99
Bromo-2	2,53 ^a		5,20 ^c	
Bromo-3	3,58 ^a			4,03
Bromo-4	3,86 ^a		5,15 ^c	4,10
Iodo-4	3,78 ^a			3,91
Amino-3	4,88			3,75
Amino-4	6,04 ^a			3,42
Nitro-2	- 0,26 ^a	19,74	7,33 ^c - 7,18 ^b	
Nitro-3	2,46 ^a		5,75 ^c	4,54
Nitro-4	1,00 ^a	20,30	6,63 ^c	5,09
Chloro-4 nitro-2	- 1,0 ^e	18,34	7,50 ^a - 7,45 ^b	
Chloro-2 nitro-4		18,06	6,78 ^a - 6,75 ^b	
Aza-6 nitro-2		18,94	7,70 ^b	
Aza-2 nitro-4		18,40	7,50 ^b	
Dichloro-4,6 nitro-2	- 3,5 ^e	16,39	7,28 ^b	
Dichloro-2,6 nitro-4		15,89	6,83 ^b	
Dinitro-2,4	- 4,2 ^e	15,51	8,40 ^b	
Bromo-6 dinitro-2,4	- 6,6 ^e	12,80	7,95 ^b	
Trinitro-2,4,6	- 9,4 ^e		9,00 ^b	
Diphénylaminés				
H	0,8 ^e	22,5	8,10 ^b	
nitro-2		18,74	9,37 ^b	
nitro-4	- 2,9 à -2,4 ^e	16,59	9,25 ^b	
Aza-6 nitro-2		17,48	9,95 ^b	
Aza-2 nitro-4		15,42	10,09 ^b	
Dinitro-2,4	- 6,9 ^e	12,83	10,14 ^b	
Trinitro-2,4,6		7,97	10,24 ^b	
Trinitro-2,4,6 chloro-4'		7,44	10,10 ^b	
trinitro-2,4,6 chloro-3'		7,26	10,15 ^b	

a) Réf. 90

c) Réf. 100 - 102

d) Réf. 98

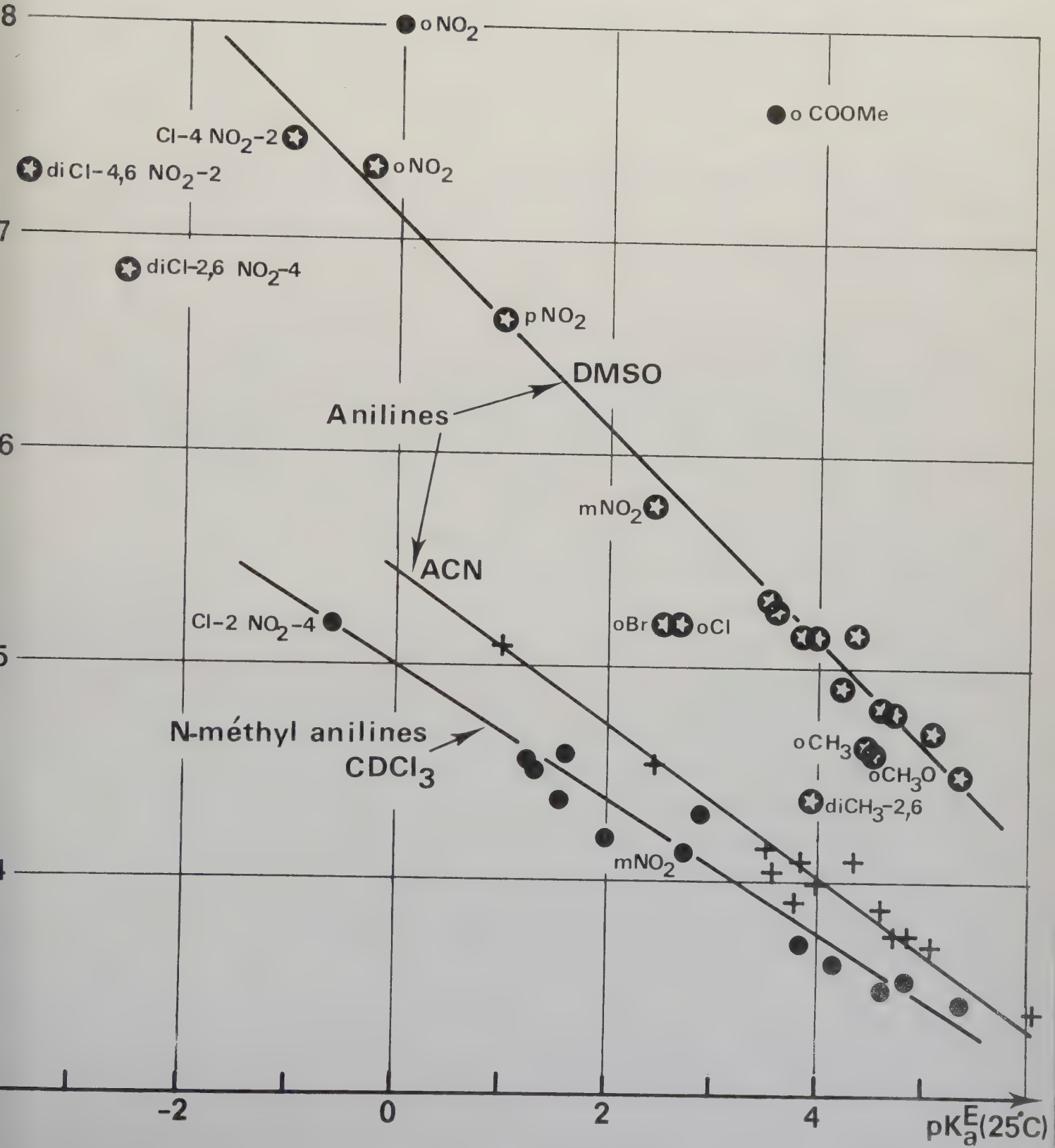
b) Ce travail. Le milieu S contient 95,5
de DMSO en masse

e) Réf. 55

FIG.39

Corrélations $\delta_{\text{NH}}^{\text{S}} = f(\text{pK}_{\text{a}}^{\text{E}}, \text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{NH}_2)$

$\delta_{\text{NH}}^{\text{S}}$ (40°C)
unité 10^{-6}



L'encombrement stérique provoqué par une double substitution en ortho perturbe le recouvrement de l'orbitale p de l'azote et de l'orbitale π du cycle [100]. La perte de conjugaison qui en résulte se manifeste par un déplacement du δ_{NH} vers les champs forts qui s'accompagne d'une diminution de l'acidité du cation anilinium correspondant. Ces deux variations ne se compensent pas intégralement puisque les points représentatifs s'écartent de la droite de corrélation $\delta_{\text{NH}}^{\text{DMSO}} = (\text{pK}_{\text{BH}}^+)$.

En résumé, il est remarquable de constater que si l'on prend soin d'éliminer les composés orthosubstitués, pour lesquels la liaison hydrogène intramoléculaire subsiste, ou qui sont très encombrés, les constantes des équilibres d'ionisation relatifs soit aux phénols : $\phi\text{-OH} \rightleftharpoons \phi\text{-O}^- + \text{H}^+$, soit aux cations aniliniums : $\phi\text{-NH}_3^+ \rightleftharpoons \phi\text{-NH}_2 + \text{H}^+$, sont bien représentées par un paramètre spectroscopique de la molécule : le déplacement chimique du proton hydroxylé ou aminé. Ce résultat implique donc qu'une substitution n'est pas, en général, de nature à modifier considérablement l'état fondamental des anions phénates et des cations aniliniums dont les charges sont très localisées.

En revanche, il est beaucoup plus difficile de relier les constantes d'acidité des anilines, déterminées dans la partie thermodynamique de ce travail, aux δ_{NH} correspondants. En effet, même dans le mélange eau-DMSO qui nous a permis d'atteindre les plus fortes alcalinités (95,5 % de DMSO en masse) la détermination de l'acidité des anilines ne possédant pas de substituant fortement attracteur, tel qu'un groupe NO_2 , est impossible. En outre, la présence des groupements mésomères attracteurs nitro est de nature à accroître considérablement la délocalisation de la charge de l'anion amidure, qui devient alors d'autant plus solvaté par le DMSO, que le nombre de substituants $-\text{NO}_2$ est grand. Par suite, le pK_a qui représente l'écart entre les enthalpies libres de l'ion et de la molécule ne pourra donc plus être directement relié au paramètre spectroscopique de la molécule caractérisé par le δ_{NH} . Il convient néanmoins de remarquer que qualitativement, l'augmentation de l'acidité de la fonction amine s'accompagne d'un déplacement vers les champs faibles du δ_{NH} et, en ce qui concerne les diphenylamines, la situation est identique (tableau 50). L'effet acidifiant dû à toute nitro substitution s'atténue d'ailleurs quand on passe de l'aniline à la diphenylamine correspondante et simultanément, le déplacement du δ_{NH} vers les champs faibles se trouve réduit.

C'est ainsi que, par exemple, l'augmentation d'acidité, égale à 4,8 unités pK, qui correspond à l'introduction d'un NO₂ en ortho sur la nitro-4 aniline est supérieure au $\Delta pK = 3,8$ qui sépare les nitro-4 et dinitro-2,4 diphénylamine et parallèlement, le $\Delta \delta_{NH}$ passe de 1,8 à 0,9.10⁻⁶. Ce résultat, très important, indique que le cycle non nitré des diphénylamine étudiées participe à la délocalisation du doublet de l'azote, participation qui est évidemment d'autant plus grande que le doublet est disponible ; c'est ce qui ressort du tableau 51 où les valeurs de $\Delta \delta_{NH}$ correspondant à la substitution N-phényle diminuent avec le nombre de groupements -NO₂. Cette diminution des valeurs de $\Delta \delta_{NH}$ est vraisemblablement liée à une modification conformationnelle des diverses nitrodiphénylamine : une étude U.V. et I.R. de ces composés a en effet montré que l'angle formé par les plans des cycles de la diphénylamine augmente avec le nombre de substituants -NO₂ [108].

TABLEAU 51

Influence de la substitution N-phényle sur les anilines

Substituants	- ΔpK_a (20°C) 95,5 % de DMSO	$\Delta \delta_{NH}$ ($\approx$ 40°C)
H	-	3,30
Nitro-2	1,00	2,19
Aza-6 nitro-2	1,46	2,25
Nitro-4	3,71	2,62
Aza-2 nitro-4	2,98	2,59
Dinitro-2,4	2,68	1,74
Trinitro-2,4,6	-	1,24

Dans la mesure où les effets stériques et d'anisotropie du groupe nitro [113] interdisent la comparaison des déplacements chimiques d'un même proton situé sur des cycles diversement nitrés, nous avons préféré étudier séparément chaque série de diphénylamine présentant une polynitrosubstitution identique et, afin de disposer dans chacune de ces séries d'un nombre suffisant d'indicateurs, nous avons analysé les acides nitrodiphénylamine carboxyliques dont les acidités ont été mesurées au chapitre IV.

IV- Etude RMN d'acides polynitro diphénylamine carboxyliques.

L'étude RMN systématique des acides numérotés de 47 à 72 (cf. tableau 37) a donc été envisagée. Les déterminations RMN ont été effectuées dans le DMSO ($\simeq 40^{\circ}\text{C}$) au moyen d'un spectrographe "Varian" A-60-A. Pour chaque indicateur, nous avons enregistré non seulement le spectre relatif à la molécule M (NH , COOH) mais aussi les spectres correspondant d'une part, au monoanion I obtenu à partir du sel de potassium (NH , $\text{COO}^- \text{K}^+$) et d'autre part, au dianion D (N^- , COO^-) préparé in situ en ajoutant dans le tube de mesure une ou deux gouttes de méthoxyde de potassium très concentré ($c \simeq 6 \text{ M}$).

Parmi les quatre séries étudiées (nitro-4 ; aza-2 nitro-4 ; dinitro-2,4 et trinitro-2,4,6 diphénylamine) nous ne présentons dans ce travail que les résultats relatifs aux deux dernières : tableaux 52 et 53.

a) Déplacements chimiques relatifs aux protons aminés :

En ce qui concerne les déplacements chimiques des protons aminés seuls les δ_{NH} correspondant aux molécules (NH , COOH) sont observables à la température habituelle de la sonde et un refroidissement de celle-ci à 20°C ne nous a pas permis de faire apparaître, dans le DMSO, le signal du NH relatif au monoanion carboxylate I_1 . Alors que l'introduction des substituants $-\text{COOH}$ et $-\text{Cl}$ en méta ou para de la fonction amine n'apporte que de très faibles déplacements du δ_{NH} , la présence d'un groupe carboxylique en ortho déplace, en revanche, le δ_{NH} d'environ $1,5 \cdot 10^{-6}$ vers les champs faibles. Ce résultat suggère l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui, comme dans le cas des phénols ortho carbonylés (o-formyl et o-acétyl), est particulièrement puissante pour ne pas être totalement détruite par le DMSO, solvant pourtant très accepteur de liaison hydrogène. L'étude de diphénylamines diversement carbonylées et carboxylées mais ne comportant pas de substituants nitro, effectuée soit par spectrographie U.V. dans l'éthanol ou le cyclohexane, soit par spectrographie I.R. (CCl_4 ou KBr), a très bien mis en évidence l'importance de telles liaisons intramoléculaires [114].

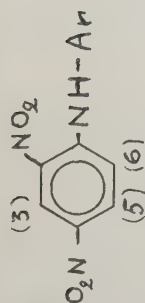


TABLEAU 52

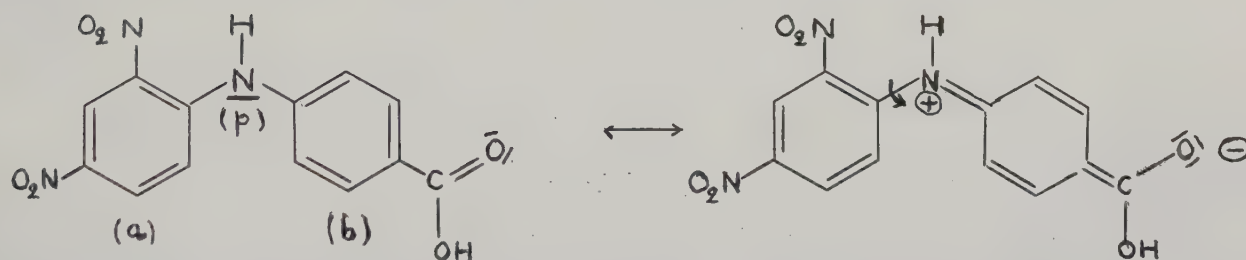
Ar	pK _a *	M(NH ; COOH)				I ₁ (NH ; COO ⁻)			D(N ⁻ ; COO ⁻)			Δδ = δ(D) - δ(I ₁)		
		δ _{NH}	δ ₃	δ ₅	δ ₆	δ ₃	δ ₅	δ ₆	δ ₃	δ ₅	δ ₆	-Δδ ₃	-Δδ ₅	-Δδ ₆
H	15,51	8,4	8,80	8,16	7,10				8,7	7,5	6,5	0,1	0,66	0,6
	12,83	10,14	8,90	8,24	7,15				8,67	7,57	6,52	0,23	0,67	0,63
	13,65	10,16	8,91	8,24	7,17	8,92	8,23	7,12	8,67		6,37	0,25		0,75
	13,27	10,06	8,87	8,20	7,19	8,77	8,05	6,99	8,60	7,47	6,39	0,17	0,58	0,60
	13,18	10,25	8,92	8,28	7,38	8,90	8,18	7,22	8,60	7,47	6,35	0,30	0,71	0,87
	12,94	10,02	8,84	8,26	7,46	8,91	8,21	7,14	8,52	7,49	6,37	0,39	0,72	0,77
	17,55	11,5	8,95	8,32	7,61	8,95	≈ 8,3	≈ 7,7	8,87	8,18	7,08	0,08	0,12	0,62
	16,86	11,4	8,97	8,30	7,67	8,86	≈ 8,25	7,68	8,77	7,55	6,54	0,09	0,70	1,14
	16,65		8,95	8,40	7,76	8,97		7,56		instable				

* Valeurs déterminées dans le mélange eau-DMSO contenant 95,5 % de DMSO en masse
 Les paramètres RMN correspondent au DMSO-d₆

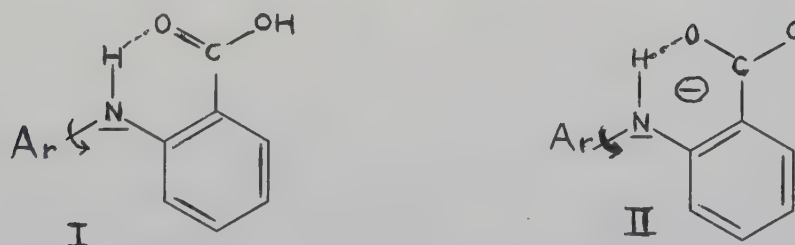
Valeurs des constantes de couplage (en hertz) : J₅₋₆= 9,5 ; J₃₋₅= 2,7 ; J₃₋₆< 0,5

b) Déplacements chimiques des protons cycliques :

L'examen des paramètres RMN relatifs aux protons du cycle dinitré (tableau 52) apporte des informations intéressantes concernant la transmission des effets électroniques des substituants -COOH et -COO^- à travers la dinitro-2,4 diphénylamine. L'introduction du substituant carboxylique ou carboxylate sur le sommet -3' de ce composé ne modifie pratiquement pas les δ_{H} du cycle nitré : l'étendue de l'orbitale moléculaire qui résulte du recouvrement plus ou moins grand des orbitales π des cycles et de l'orbitale p de l'azote n'est donc pas modifiée par la présence en méta du NH, des groupements -COOH ou -COO^- , ce qui rejoint les observations faites par ITIER et CASADEVALL [114]. En revanche, lorsque ces substitutions interviennent en -4', la résonance du proton ortho du cycle dinitré subit un déplacement sensible vers les champs faibles. Cet effet peut s'expliquer par une diminution de la densité électronique du cycle dinitré, diminution due à la forme résonante limite supplémentaire ci-dessous : le gain de conjugaison $\text{p}-\pi_{\text{b}}$, se faisant alors au dépend de la fusion des orbitales $\text{p}-\pi_{\text{a}}$, peut s'accompagner d'une légère torsion autour de la liaison azote-cycle nitré [108].



Enfin l'existence des formes I et II suivantes * :



* Rappelons que le DMSO exerce sur ces deux espèces des influences contraires. En tant que solvant très accepteur de liaison H, il aura tendance à se lier à l'hydrogène aminé au dépend du carbonyle. Par contre, en tant que bon solvatant d'anion à charge délocalisée [38], il stabilisera la forme II dans laquelle l'association acide-anion : $\text{NH} \cdots \text{OOC}^-$, n'est pas sans rappeler les homoconjugaisons intermoléculaires : $\text{AH} \cdots \text{A}^- (\text{AHA}^-)$, favorisées par le diméthylsulfoxyde et l'acétonitrile (cf. chapitre II).

confère aux acides orthocarboxyliques une structure particulière ; la forme I est d'ailleurs responsable de la valeur du δ_{NH} des acides orthocarboxyliques précédemment observé. L'introduction des substituants o-COOH et o-COO^- sur la dinitro-2,4 diphénylamine déplace notablement les δ_{H} du cycle nitré vers les champs faibles (tableau 52) ce qui traduit une torsion accrue au niveau de la liaison N-cycle nitré.

Il est admis que l'hybridation de l'azote des anilines et des diphénylamines est intermédiaire entre les états sp^2 et sp^3 [99-107-114], alors que l'azote des ions amidures correspondants est digonal [74]. L'ionisation de la fonction amine implique donc une modification conformationnelle considérable puisque la structure de l'anion amidure la plus probable est celle où les cycles sont perpendiculaires [74]. Cette réorganisation structurale s'accompagne d'un déplacement très important des δ_{H} cycliques vers les champs forts -tableau 52- ce qui traduit évidemment la contribution des doublets de l'azote à l'enrichissement électronique des cycles. D'autre part, à l'exception des dérivés orthocarboxylés, les variations $\Delta\delta$ des protons du cycle dinitro (en particulier $\Delta\delta_3$), qui accompagnent l'ionisation de la fonction amine, augmentent qualitativement avec l'acidité de l'indicateur (tableau

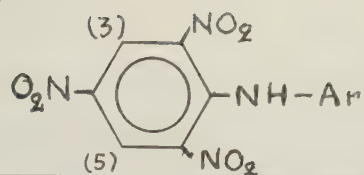
c) Cas particulier des monoanions amidures des acides trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxyliques :

Lors de l'étude thermodynamique des acides trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxyliques, nous avons montré que dans les mélanges eau-DMSO très riches en solvant dipolaire aprotique (> 85 % environ), l'ionisation de la fonction amine intervient avant celle du groupement -COOH de sorte que l'analyse RMN de la molécule et surtout du monoanion* suscite, dans le DMSO, un intérêt certain.

Les résultats réunis dans le tableau 53 montrent que le déplacement chimique des protons 3 et 5 du cycle trinitré de l'ion amidure est très sensible à la substitution de l'autre cycle ; la transmission des effets électroniques s'effectue donc très facilement à travers l'atome d'azote digonal qui joue efficacement le rôle de "relais". Ainsi,

* L'étude RMN du monoanion a été réalisée soit à partir du monoanion carboxylate cristallisé, préalablement préparé, soit à partir du diacide que nous avons à demi neutralisé, in situ, par du carbonate de K anhydre.

TABLEAU 53



Ar	pK _a *	M(NH, COOH)		I ₂ (N ⁻ , COOH)	D(N ⁻ , COO ⁻)
		δ _{NH}	δ _{3,5}	δ _{3,5}	δ _{3,5}
H	-	9,0	9,06	8,65	
∅	7,97	10,24	8,94	8,50	
	7,44	10,10	8,94	8,34	
	7,26	10,15	8,90	8,31	
	7,45	10,25	8,96	8,71	8,31
	7,01		8,96	8,57	8,25
	7,01	10,25	9,00	8,82	8,30
	6,54		8,91	8,55	8,40
	6,15	11,60	9,04	8,98	
	5,51	11,43	9,03	8,85	
	5,52		9,10	8,58	

* Valeurs déterminées dans le mélange eau-DMSO contenant 95,5 % de DMSO en masse.

Les paramètres RMN correspondent au DMSO-d₆.

l'introduction du groupement attracteur d'électrons -COOH sur les sommets -3', -4' et -2' déplace, selon cette séquence, le signal relatif aux protons 3 et 5 de l'ion trinitro-2,4,6 diphénylamidure ($\delta_{3,5} = 8,50 \cdot 10^{-6}$) vers les champs magnétiques faibles :

	-3' COOH	-4' COOH	-2' COOH
$\Delta\delta_{3,5}$	0,21	0,32	0,48
pK _a	7,45	7,01	6,15

et simultanément, l'acidité du NH augmente. Lorsque l'on substitue le sommet -3' par le groupe -COOH, le déplacement paramagnétique ($\Delta\delta_3 = 0,21 \cdot 10^{-6}$) est essentiellement dû à l'effet inducteur attracteur de la fonction -COOH. En revanche, si la substitution a lieu en -4', l'effet mésomère attracteur du -COOH s'ajoute, ce qui contribue à diminuer la densité électronique du cycle nitré ($\Delta\delta_3 = 0,32 \cdot 10^{-6}$). Nous pensons que le déplacement plus important du δ_3 ($0,48 \cdot 10^{-6}$) vers les champs faibles, accompagnant l'introduction du -COOH en -2', est en partie dû à une exaltation de l'effet attracteur du substituant par effet de champ à travers l'espace.

Il est également intéressant d'envisager l'influence des substitutions méta et para carboxyliques lorsqu'elles interviennent sur un sommet déjà substitué en ortho par un chlore. Les raies des protons 3,5 se déplacent vers les champs faibles :

$$\Delta\delta_{3'Cl,4'COOH}^{3'Cl} = 0,24 \qquad \Delta\delta_{4'Cl,3'COOH}^{4'Cl} = 0,23$$

et la valeur de $\Delta\delta$ est identique à celle qui caractérise la substitution -3' COOH ($\Delta\delta_{0}^{3'COOH} = 0,21$). Ce résultat suggère que la contribution des effets inducteurs méta et para du substituant -COOH intervient dans les variations observées de $\Delta\delta$ pour environ $0,2 \cdot 10^{-6}$, alors que l'effet de résonance para du groupe carboxylique peut être évalué à $0,1 \cdot 10^{-6}$ ($R^m \approx 0$). Lors de l'ionisation du -COOH, ces effets électronégatifs disparaissent au profit de l'effet global donneur propre au substituant carboxylate. Nous avons vu, en effet, au chapitre IV, que dans les mélanges eau-DMSO riches en DMSO, l'effet inducteur donneur du $-COO^-$ devient particulièrement important, et inhibe les effets de résonance. Ainsi, le passage au dianion (N^-, COO^-) se caractérise par un enrichissement électronique important du cycle nitré qui s'accompagne d'un déplacement du δ_3 vers les champs magnétiques forts (tableau 53).

CONCLUSION

Niveaux d'acidité relatifs des milieux mixtes eau-DMSO

L'étude thermodynamique des milieux eau-DMSO que nous venons d'exposer, a été réalisée en assimilant chaque mélange à un solvant pur, ce qui conduit à définir pour chaque solution une échelle pS^+ (identique au pH en milieu aqueux) représentative des propriétés acido-basiques du milieu considéré et sur laquelle, les couples acide-base sont repérés par leur pK apparent. Comme ces échelles sont construites indépendamment les unes des autres, l'étude du changement de milieu nécessite donc une convention supplémentaire fixant l'origine de chaque échelle et permettant leur juxtaposition. Nous avons utilisé dans ce travail la convention courante qui consiste à placer sur l'axe des abscisses les niveaux $(S^+) = 1$, mais nous aurions également pu adopter comme origine les valeurs particulières f_H^o (tableau 4 a) qui présentent l'avantage d'être directement reliées à un^a phénomène expérimental : la réponse de l'électrode d'hydrogène dans les milieux acides eau-DMSO. Dans la mesure où la fonction f_{H_a} est peu sensible à la teneur du milieu en DMSO (fig. 5), ces deux modes de représentation conduisent à des figures assez semblables (fig. 20 et 40 a). En revanche, si l'on adopte comme l'a suggéré LE DEMEZET pour ces mélanges [86] l'hypothèse extrathermodynamique de STREHLow [6] sur l'invariance du potentiel standard du couple ferrocène-ferri^ainium, le diagramme obtenu présente un aspect très différent. Cette convention conduit à attribuer aux solutions chlorhydriques 10^{-2} M, très riches en DMSO, un niveau d'acidité "absolu" situé vers $pS^+ = 7$ alors qu'en représentation pS^+ ou f_H , le déplacement du niveau d'acidité "absolu" de ces solutions d'HCl ne dépasse pas une unité pK . Cette importante divergence se retrouve d'ailleurs dans le comportement de tous les couples acide-base. L'exemple de la picryl-aniline est caractéristique puisque dans les représentations pS^+ ou f_H , l'acidité du $>NH$ semble exaltée par l'élévation de la teneur du mélange en DMSO alors que si l'on se réfère à la convention de STREHLow, on assiste au contraire à une notable diminution de la mobilité de l'hydrogène aminé. Pour pouvoir choisir entre ces deux solutions, il nous faudrait connaître

avec certitude l'importance des influences, stabilisantes ou non, qui accompagnent tout changement de milieu, sur l'ion trinitro-2,4,6 diphénylamidure et sur la molécule correspondante. Si le niveau énergétique de la picrylaniline peut être repéré dans chaque mélange par sa solubilité en revanche, la mesure de la solubilité d'un de ses sels, si elle était réalisable, ne permettrait, en aucun cas, de rendre compte de l'influence stabilisante ou déstabilisante exercée sur l'anion par les différents mélanges, parce qu'il serait impossible d'apprécier la contribution due au cation associé.

Cependant, bien que présentant une importance théorique considérable, le problème du raccordement de toutes les échelles construites indépendamment les unes des autres n'est pas indispensable. En effet, que que soit la convention employée les positions relatives :

- des limites du domaine acidobasique accessible
- de la neutralité
- des solutés,

positions qui caractérisent chaque mélange S, restent inchangées. Par suite, nous pourrions prévoir le comportement relatif des couples acide-base en utilisant indifféremment les divers diagrammes expérimentaux. Par exemple, quel que soit le mode de représentation, les écarts qui séparent les pK_a des dinitro-2,4 diphénylamine et dinitro-4,4' diphénylamine sont respectivement égaux à 0,2 et 1,5 unité dans les mélanges contenant 31,7 et 95,5 % an masse de DMSO.

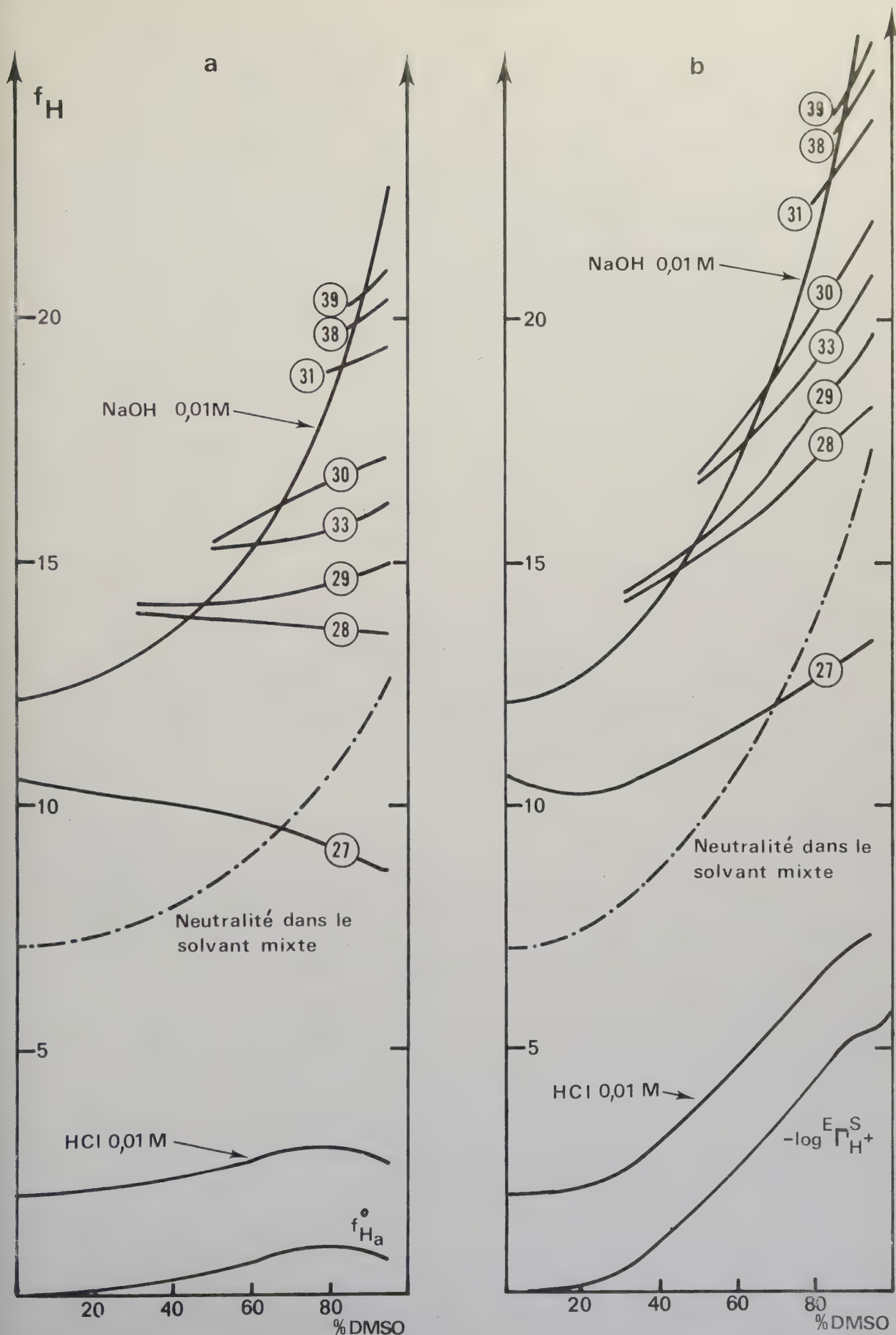
L'étude thermodynamique des mélanges du DMSO avec l'eau a été effectuée par STEWART et ses collaborateurs à l'aide d'une autre technique celle des fonctions d'acidité de HAMMETT [73-75-76] . Le procédé consiste à utiliser l'exaltation de l'alcalinité qui résulte de l'élévation de la teneur en DMSO des mélanges contenant 10^{-2} M de base forte, pour étudier spectrophotométriquement l'ionisation d'acides faibles.

La fonction d'acidité H_- , définie par l'expression :

$$H_- = pK_a^{AH} + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = - \log(H^+) \frac{y_{A^-}}{y_{AH}}$$

mesure l'aptitude du milieu mixte S, contenant une concentration constante de base forte (ici 10^{-2} M), à ioniser l'indicateur AH. La constante K_a^{AH} relative à l'équilibre d'ionisation $AH + S \rightleftharpoons A^- + S^+$ et les

FIG.40



la numérotation est celle du tableau 28

coefficients d'activité "y" sont référés à l'eau. L'établissement d'une telle fonction, construite à partir d'une référence aqueuse et qui s'effectue de proche en proche d'après le classique procédé de recouplement de HAMMETT [87] nécessite une sélection très rigoureuse des indicateurs qui doivent appartenir à une même famille [117], c'est-à-dire avoir un comportement rigoureusement analogue sur toute l'étendue des compositions. Une telle exigence est difficilement réalisable dans les solutions d'eau et de diméthylsulfoxyde car elle implique à la fois l'appartenance des indicateurs à une même famille de HAMMETT [graphes $pK_a^S = f(pK_a^E)$ linéaires] et l'invariance de la constante de réaction ρ , relative à la fonction chimique qui s'ionise, avec la teneur du milieu en DMSO. A cet égard, nous avons montré au chapitre II, que cette dernière condition n'a jamais été observée dans les mélanges eau-DMSO où ρ augmente avec la teneur en solvant dipolaire aprotique. Ainsi, même les acides benzoïques ($\rho_E = 1$, $\rho_{DMSO} = 2,51$) et les phénols ($\rho_E = 2,23$ [90], $\rho_{DMSO} = 4,30$) (cf. tableau 26 b), qui constituent pourtant deux familles homogènes, ne pourront, en toute rigueur, être retenus pour établir une fonction d'acidité H_- . La construction par STEWART des fonctions d'acidité H_- [73,76] ou H_- [75], à partir de polynitroarylamines ou de leurs dérivés carboxylés dont le comportement, comme nous l'avons vu précédemment (chapitres III et IV) ne répond en aucun cas à ces exigences, est donc contestable. Dans la mesure où un certain nombre d'indicateurs ont été étudiés par STEWART et par nous-même, il est possible d'apprécier la validité des résultats obtenus par la technique empirique des fonctions d'acidité en milieu ternaire.

La construction des fonctions d'acidité s'effectue progressivement à partir d'un indicateur de base suffisamment acide pour que son pK_a aqueux puisse être déterminé directement en utilisant des couples acide-base dont les graphes $\log r = f(\% \text{ DMSO})$, où r représente le rapport d'ionisation sont équidistants. Dans la mesure où le parallélisme entre les tracés $\log r = f(\% \text{ DMSO})$ entraîne l'équidistance des courbes $pK_a^S = f(\% \text{ DMSO})$ correspondantes, l'examen des figures 20, 33 et 34 nous permet de retrouver la composition des mélanges contenant 10^{-2} mole de soude où l'ionisation de chaque indicateur peut être suivie. Ce domaine, qui se situe, de part et d'autre de l'intersection de la courbe $pK_a^S = f(\% \text{ DMSO})$ relative à l'indicateur étudié et du tracé représentant le pS^+ des solutions sodiques $10^{-2}M$, est limité par les milieux pour lesquels : $\left| pK_a^S - pS^+_{OH^-} \right| = 10^{-2} < 1$ ($-1 < \log r < +1$), milieux que nous avons indiqués dans le tableau 54.

TABLEAU 54

Indicateur	N° (a)	Domaine d'étude $-1 < \log r < +1$	$pK_a^{20^\circ C}$ (Stewart)	$pS_i^{20^\circ C}$	$pK_a^{H_2O} (20^\circ C)$
Acide trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-4'	66	eau	10,23 (b)	-	10,52 (e)
Acide trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-3'	68	eau	10,55 (b)	-	10,78 (f)
Acide trinitro-2,4,6 diphénylamine carboxylique-2'	70	eau	12,50 (b)	-	12,59 (f)
Acide dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-4'	47	20-55	13,31 (b)	13,30	14,28 (f)
Acide dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-3'	49	30-60	13,65 (b)	13,60	14,57 (f)
Acide dinitro-2,4 diphénylamine carboxylique-2'	51	60-80	15,62 (b)	16,1	-
Acide nitro-4, diphénylamine carboxylique-2'	63	85-97	18,21 (b)	20,6	16,23 (f)
Trinitro-2,4,6 aniline	-	-	12,37 (c)	-	13,6 (g)
Trinitro-2,4,6 diphénylamine	27	eau	10,55 (c)	-	10,57 (h)
Bromo-6 dinitro-2,4 aniline	32	30-55	13,80 (c)	13,45	-
Dinitro-2,4 diphénylamine	28	30-55	14,01 (c)	13,50	-
Dinitro-4,4' diphénylamine	29	30-60	14,25 (c)	13,70	-
Dinitro-2,4 aniline	33	50-70	15,17 (c)	14,70	-
Dichloro-2,6 nitro-4 aniline	34	55-75	15,72 (c)	15,15	-
Nitro-4 diphénylamine	30	50-75	16,07(c)-15,84(d)	15,30	-
Chloro-4 nitro-2 aniline	37	72-86	17,39(c)-17,25(d)	17,20	-
Nitro-2 diphénylamine	31	78-90	17,74(c)-18,08(d)	18,10	-
Nitro-2 aniline	38	82-92	18,05 (c)	18,90	-
Nitro-4 aniline	39	84-94	18,54(c)-19,08(d)	19,50	-

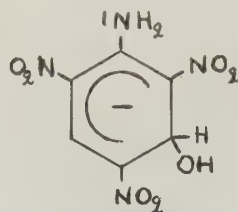
a) La numérotation correspond à celle des tableaux 28 et 37

b) Réf. 75 ; c) Réf. 73 ; d) Réf. 76 ; e) Réf. 50 ; f) Réf. 70 ; g) Réf. 83 ; h) P

L'ionisation des divers indicateurs utilisés par STEWART intervient donc dans des mélanges de composition assez voisine et de ce fait, on ne peut s'étonner que cet auteur ait enregistré des équidistances satisfaisantes entre indicateurs successifs. Les figures 20, 33 et 34 montrent en effet, que si la variation d'acidité des indicateurs est souvent très différente lorsque l'on considère le passage de l'eau au DMSO, il n'en reste pas moins vrai que les écarts n'apparaissent que progressivement et que, si on se limite à un domaine de composition restreint les indicateurs se trouvant dans ce domaine semblent posséder, en première approximation, un comportement identique, de sorte que les critères nécessaires à la construction d'une fonction d'acidité semblent remplis. Il ne faut pas oublier, en effet, qu'à l'origine, la construction d'une fonction d'acidité, qui a pour but essentiel de représenter le niveau d'acidité moyen des solutions ainsi constituées, reposait sur une moyenne de comportement des couples acide-base utilisés.

Parmi les indicateurs anioniques utilisés par STEWART pour construire la fonction d'acidité $H_{\pm}$, certains jouissent d'une solubilité suffisante dans les solutions aqueuses concentrées d'hydroxydes alcalins pour permettre la mesure de leur constante d'acidité aqueuse [70] : il nous est donc possible d'estimer la signification thermodynamique des pK_a obtenus par fonction d'acidité et référés à l'eau. En effet, si les résultats consignés dans le tableau 54 indiquent que les constantes obtenues par cette technique et relatifs aux anions dinitro-2,4 diphénylamine carboxylate 4' et -3' (N° 47 et 49) sont inférieurs d'une unité environ aux pK_a aqueux thermodynamiques vrais, ils s'identifient par contre, aux pS_i définis par les intersections des courbes correspondant aux variations des pK_a^S des acides AH^- d'une part, et du pS^+ des mélanges eau-DMSO contenant 0,01 M de base forte d'autre part (fig. 41) ; ce fait n'est pas surprenant car l'indicateur AH^- est à moitié ionisé ($\log r = 1$) dans le milieu S_i correspondant à l'intersection de ces deux courbes. Les constantes d'acidité attribuées par STEWART aux substrats neutres les plus acides (indicateurs 32, 28, 29, 33, 34 et 30) dépassent de 0,5 unité les valeurs numériques définies par les intersections obtenues comme précédemment (tableau 54 et figure 41). Nous pensons que ce décalage résulte du comportement anormal de l'indicateur de référence retenu par STEWART : la trinitro-2,4,6 aniline (picramide). L'étude de ce composé effectuée récemment au laboratoire par flux stoppé [83] montre que dans l'eau, l'ionisation protonique instantanée ($pK_a^{20^\circ C} = 13,6$) s'accompagne d'une ionisation antibasique

plus acide ($pK_a^{20^\circ C} = 12,5$) qui, en conduisant à la formation du complexe d'addition



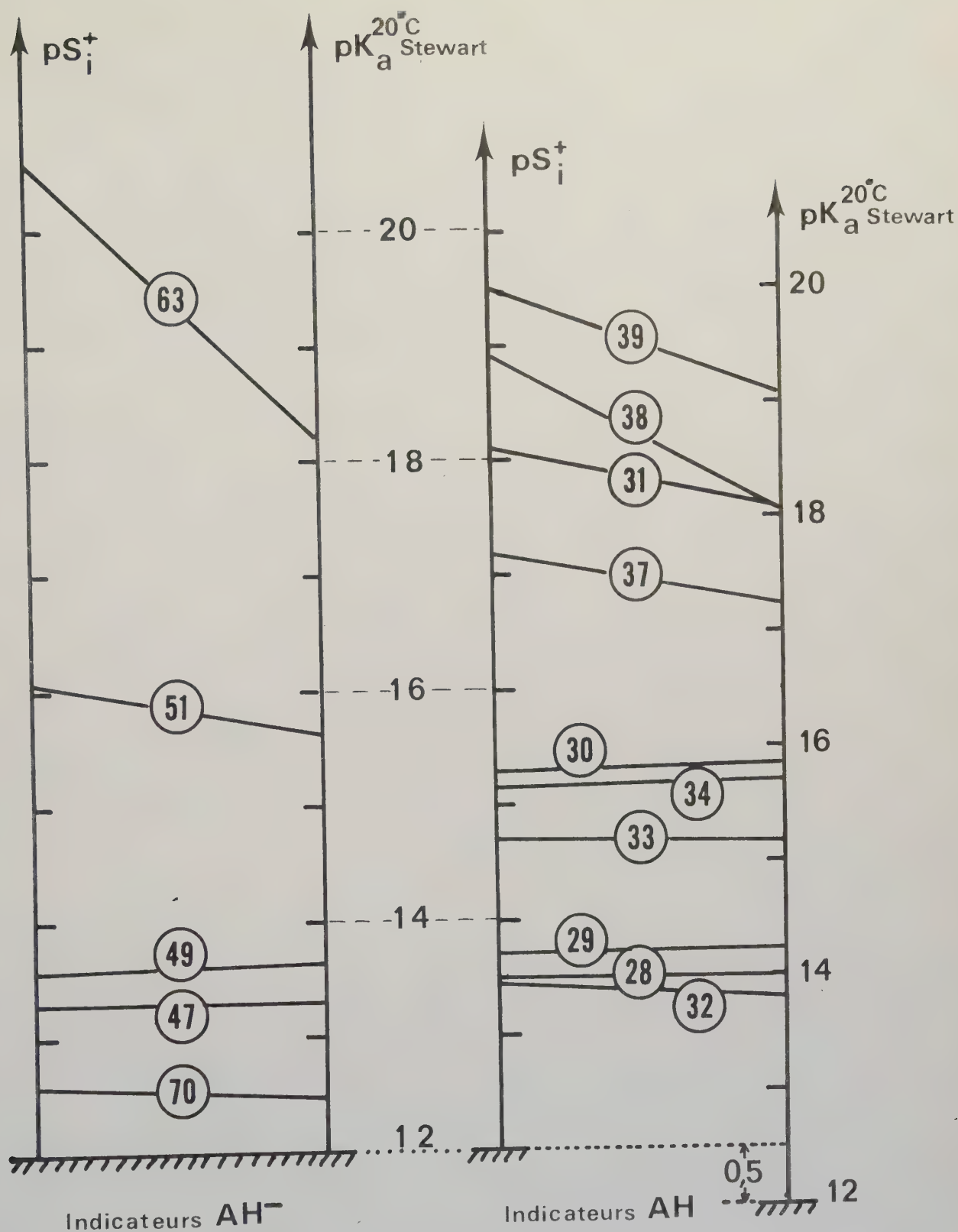
intervient pour 90 % de la réaction, de sorte que le pK_a mesuré par STEWART n'est qu'apparent. Lorsque l'acidité des indicateurs diminue, la constante d'ionisation déterminée par STEWART s'écarte de plus en plus du pS_i (fig. 41).

Si dans le cas des acides anioniques AH^- , la cause de ces divergences, qui apparaissent avec l'utilisation des nitroarylamines orthosubstituées par le groupement carboxylate [75], peut s'expliquer par le comportement très particulier de ces acides (chapitre IV), les écarts relatifs aux substrats neutres AH sont plus difficiles à motiver. L'exemple des nitro-2 aniline et nitro-2 diphénylamine (indicateurs 38 et 31) permet de mettre en évidence un autre inconvénient de la méthode des fonctions d'acidité. STEWART et ses collaborateurs [77] attribuent à ces deux produits des pK_a identiques (17,9 à $25^\circ C$) et la figure 40 montre qu'effectivement la demi-ionisation de ces composés intervient dans des milieux de compositions très voisines. Cependant, la courbe représentant le pS^+ des solutions de soude 10^{-2} M présente à cet endroit une pente très importante : de ce fait, les deux indicateurs, loin de posséder la même acidité, diffèrent de 0,8 unité pK environ et il est facile de s'assurer en les dissolvant simultanément dans un même tampon convenablement choisi : la nitro-2 diphénylamine y est beaucoup plus fortement ionisée que la nitro-2 aniline.

Bien qu'elles soient pourtant référées à l'eau, les constantes d'acidité déterminées par cette technique des fonctions d'acidité ne s'identifient donc pas aux pK_a aqueux obtenus par mesure directe. L'intérêt présenté par ces valeurs est de permettre la localisation rapide du domaine de composition où chaque indicateur pourra être étudié à l'aide des solutions diluées de base forte.

Si le problème constitué par la juxtaposition des échelles d'acidité construites indépendamment les unes des autres dans chaque mélange n'est pas encore résolu de manière incontestable, il n'en est pas moins vrai que les séries continues de valeurs de pS^+ que nous avons déterminées dans ce travail sont un outil de choix pour l'étude dans ces

FIG.41



pS_i^+ : intersection des courbes $pK_a^S = f(\% \text{ DMSO})$ et $pS_{OH=0.01}^+ = f(\% \text{ DMSO})$

la numérotation est celle des tableaux 28 et 37

milieux mixtes, de nombreuses réactions. Le cas des ionisations protoniques qui vient d'être présenté ne constitue pas le seul exemple puisque l'utilisation de nos échelles s'est également révélée utile pour comprendre les réactions d'oxydo-réduction qui interviennent dans les milieux mixtes eau-DMSO : la réduction polarographique de diverses quinones réalisée très récemment au laboratoire [118] montre en effet, que les potentiels de demi-vague varient linéairement en fonction du pS^+ . Enfin, la possibilité de travailler dans ces milieux à pS^+ variable permet le développement d'un grand nombre de réactions cinétiques telles que les réactions de substitution nucléophiles qui sont fortement accélérées par le diméthylsulfoxyde [119] .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. GABORIAUD, Ann. Chim., 1967, 2, 201.
- [2] M. LE DEMEZET, Thèse, Brest, 1970, A.O. 3 778.
- [3] R. STEWART et J.R. JONES, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5 069.
- [4] E. GRUNWALD, F. BAUGHMAN et G. KOHNSTAM, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 5 801.
- [5] A.J. PARKER et R. ALEXANDER, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 3 313.
- [6] H. STREHLOW, "The chemistry of Non-Aqueous Solvents", 1, J.J. LAGOWSKI, Ed., Academic Press New-York, N.Y., 1966, p. 129.
- [7] R.G. BATES "Acidity fonctions for amphiprotic media" même ouvrage, p. 97.
- [8] V.A. PLESKOV, Usp. Khim., 1947, 16, 254.
- [9] N.A. IZMAILOV, Zh. Fiz. Khim., 1960, 64, 2 414.
- [10] J. KOSKIKALLIO, Suomen Kemistil., 1957, B, 30, 111.
- [11] S. KILPI et H. WARSILA, Z. Phys. Chem., 1936, A 177, 427.
- [12] O. FILLAUX, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, C.R. Acad. Sci., 1966, 263 C, 989.
- [13] R. GABORIAUD et R. SCHAAL, J. Chim. Phys., 1969, 66, 730.
- [14] S.K. BANERJEE, K.K. KUNDU et N. DAS, J. Chem. Soc., 1967, A, 161 et 166
- [15] S. HARNED et L.D. FALLOU, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 2 374 et 2 377
- [16] G. BAUGHMAN et E. GRUNWALD, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 3 844.
- [17] R. GABORIAUD, C.R. Acad. Sci., 1966, 263 C, 282.
- [18] S. KILPI et A. MERETOJA, Z. Phys. Chem., 1936, A 177, 442.
- [19] J. COURTOT-COUPÉZ et M. LE DEMEZET, C.R. Acad. Sci., 1968, 266 C, 1 438
- [20] J. COURTOT-COUPÉZ et M. LE DEMEZET, Bull. Soc. Chim., 1969, 1 033.
- [21] G. DOUHERET, Bull. Soc. Chim., 1967, 1 412.
- [22] G. DOUHERET, Bull. Soc. Chim., 1968, 513 et 3 122.
- [23] J.P. MOREL, Bull. Soc. Chim., 1967, 1 405.
- [24] a) E.C. STEINER et J.M. GILBERT, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 382.
b) E.C. STEINER, J.D. STARKEY, J.M. TRALMER, et R.O. TRUCKS, Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Preprints, 1967, C-11, 12.
- [25] I.M. KOLTHOFF et T.B. REDDY, Inorg. Chem., 1962, 1, 189.

- [26] R. FUCHS, G.E. Mc CRARY et J.J. BLOOMFIELD, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 4 281.
- [27] E. TOMMILA et M.L. MURTO, Acta Chem. Scand., 1963, 17, 1947.
- [28] J. KENTTAMAA et J.J. LINDBERG, Suomen Kemistil., 1960, B 33, 32, 98.
- [29] J.M.G. COWIE et P.M. TOPOROWSKI, Canad. J. Chem., 1961, 39, 2 240.
- [30] W.L. REYNOLDS et K.A. LAMPE, J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 3, 2 860.
- [31] S. THOMAS et W.L. REYNOLDS, Inorg. Chem., 1970, 9, 78.
- [32] J. COURTOT-COUPPEZ, C. MADEC et M. LE DEMEZET, C.R. Acad. Sci., 1970 270 C, 1 397.
- [33] R. GABORIAUD, J. Chim. Phys., 1968, 65, 1 155.
- [34] G. YAGIL et M. ANBAR, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 2 376.
- [35] E. GLUECKAUF, Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1 235.
- [36] T. ACKERMANN, Discuss. Faraday Soc., 1957, 24, 180.
- [37] G. W. BRADY, J. Chem. Phys., 1958, 28, 464.
- [38] A.J. PARKER, Chem. Rev., 1969, 69, 1.
- [39] J.N. BUTLER, J. electroanal. Chem., 1967, 14, 89.
- [40] F. TERRIER et F. MILLOT, Bull. Soc. Chim., 1970, 1743.
- [41] R. SCHAAL, F. TERRIER, J.C. HALLE et A.P. CHATROUSSE, Tetrahedron Letters, 1970, 17, 1 393.
- [42] J. MURTO, Suomen Kemistil., 1961, B 34, 92.
- [43] E. TOMMILA, Acta Chem. Scand., 1966, 20, 923.
- [44] E. TOMMILA et I.P. PITKANEN, Acta Chem. Scand., 1966, 20, 937.
- [45] H.G. VAN DER HEIJDE, Anal. Chim. Acta, 1957, 16, 392.
- [46] R. MORALES, Anal. Chim. Acta, 1969, 48, 309.
- [47] I.M. KOLTHOFF, M.K. CHANTOONI Jr. et S. BHOWMICK, J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, 23.
- [48] G. YAGIL, J. Phys. Chem., 1967, 71, 1 034.
- [49] G. YAGIL, Tetrahedron, 1967, 23, 2 855.
- [50] J. LELIEVRE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, J. Chim. Phys., 1970, 67, 9
- [51] J. AURIACOMBE et J.P. MOREL, C.R. Acad. Sci., 1968, 267 C, 377.
- [52] J.P. MOREL, J. Chim. Phys., 1970, 67, 895.
- [53] Chemical Physics of Ionic Solutions - B.E. CONWAY, R.G. BARRADAS. John Wiley and Sons, p. 219.
- [54] B.W. CLARE, D. COOK, E.C.F. KO, Y.C. MAC et A.J. PARKER, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1 911.
- [55] C. CHARLOT et B. TREMILLON. Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus. Gauthier Villars, Paris 1963.

- [56] J.M. VANDERBELT, C. HENRICH et S.G. VAN DEN BERG, *Anal. Chem.*, 1954, 25, 726.
- [57] L.A. COHEN et W.M. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3 397, 3 402.
- [58] C. MOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, 31.
- [59] L.G. SILLEN et A.E. MURTELL. *Stability Constants of metal-ion complexes*
London : ~~the~~ chemical Society, Burlington House, 1964.
- [60] a) C.D. RITCHIE et R.E. USCHOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 2 821.
b) C.D. RITCHIE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6 749.
- [61] G. KORTUM, M. VOGEL et K. ANDRUSOV. *Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions*, Butterworths, London, 1961.
- [62] F. TERRIER, F. MILLOT et R. SCHAAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, 3 002.
- [63] R.J. OUELLETTE, *Canad. J. Chem.*, 1965, 43, 707.
- [64] J.G. TRAYNHAM et G.A. KNESEL, *J. Org. Chem.*, 1966, 31, 3 350.
- [65] M.T. TRIBBLE et J.G. TRAYNHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 379.
- [66] F. TERRIER, *Ann. Chim.*, 1969, 4, 153.
- [67] F. TERRIER, J.C. HALLE et R. SCHAAL, *C.R. Acad. Sci.*, 1967, 264 C, 2 126.
- [68] F. TERRIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, 1 894.
- [69] J.C. HALLE, F. TERRIER et R. SCHAAL, *C.R. Acad. Sci.*, 1968, 267 C, 29.
- [70] J.C. HALLE, F. TERRIER et R. SCHAAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, 4 569.
- [71] R. GABORIAUD, J. LELIEVRE et R. SCHAAL, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, 266 C, 74.
- [72] J. LELIEVRE et R. GABORIAUD, *C.R. Acad. Sci.*, 1968, 266 C, 1 725.
- [73] R. STEWART et J.P. O'DONNELL, *Canad. J. Chem.*, 1964, 42, 1 681.
- [74] R. STEWART et J.P. O'DONNELL, *Canad. J. Chem.*, 1964, 42, 1 694.
- [75] K. BOWDEN, A. BUCKLEY et R. STEWART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 947.
- [76] D. DOLMAN et R. STEWART, *Canad. J. Chem.*, 1967, 45, 911.
- [77] R. STEWART et D. DOLMAN, *Canad. J. Chem.*, 1967, 45, 925.
- [78] M.R. CRAMPTON et V. GOLD, *J. Chem. Soc.*, 1966, B, 893.
- [79] C.D. RITCHIE et R.E. USCHOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 1 721.
- [80] R. ALEXANDER, E.C.F. KO, A.J. PARKER et J.J. BROXTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5049.
- [81] F. TERRIER, C. DEARING et R. SCHAAL, "Reaction Transition States".
Edité par Gordon and Breach. Londres 1971.
- [82] F. TERRIER et R. SCHAAL, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, 263 C, 476.
- [83] R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, 2 683.
- [84] I. MENTRE, Thèse Paris, 1970, A.O. 4 954.
- [85] R.W. TAFT Jr. et I.C. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, 5 343.
- [86] M. LE DEMEZET, *Bull. Soc. Chim.*, 1970, 4550.

- [87] L.P. HAMMETT et A.J. DEYRUP, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2 721.
- [88] N.M. BALLASH, E.B. ROBERTSON et M.D. SOKOLOWSKI, Trans. Faraday. Soc.
1970, 66, 2 622.
- [89] J.C. HALLE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, Bull. Soc. Chim., 1970, 2 04
- [90] A.I. BIGGS et R.A. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1961, 388.
- [91] M.M. FICKLING, A. FISCHER, B.R. MANN, J.P. PACKER et J. VAUGHAN,
J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 4 226.
- [92] D.D. PERRIN, Nature, 1958, 182, 741.
- [93] M.W. DIETRICH, J.S. NASH et R.E. KELLER, Anal. Chem., 1966, 38, 1 4
- [94] C. MADIC et B. TREMILLON, Bull. Soc. Chim., 1968, 1 634.
- [95] R. THUAIRE, J. Chim. Phys., 1970, 67, 1 076.
- [96] R. KUHN et A. WASSERMANN, Helv. Chim. Acta., 1928, 11, 3.
- [97] H.H. JAFFE, Chem. Rev. 1953, 53, 191.
- [98] L.K. DYALL, Austral. J. Chem., 1964, 17, 419.
- [99] T. YONEMOTO, W.F. REYNOLDS, H.M. HUTTON et T. SCHAEFER, Canad. J. Ch.
1965, 43, 2 668.
- [100] B.M. LYNCH, B.C. MAC DONALD et J.G.K. WEEB, Tetrahedron, 1968, 24, 3
- [101] I.D. RAE, Austral. J. Chem., 1966, 19, 409.
- [102] B.M. LYNCH, Tetrahedron Letters, 1969, 17, 1 357.
- [103] J.A. WEIL, A. BLUM, A.H. HEISS et J.K. KINNAIRD, J. Chem. Phys., 196
46, 3 132.
- [104] B. LAMM, Acta Chem. Scand., 1965, 19, 2 316.
B. LAMM et K. NORDFALT, Acta Chem. Scand., 1966, 20, 1 208-1970, 24,
- [105] V. BEKAREK, J. KAVALEK, J. SOCHA et S. ANDRYSEK, Chem. Comm., 1968,
- [106] I.D. RAE, Austral. J. Chem., 1965, 18, 1807-1967, 20, 1 173 et 2 38
- [107] R. WASYLISHEN et T. SCHAEFER, Canad. J. Chem., 1970, 48, 1 263.
- [108] A. BALASUBRAMANIAN, J.B. CAPINDALE et W.F. FORBES, Canad. J. Chem.,
1964, 42, 2 674.
- [109] J.P. IDOUX et C.K. HANDCOOK, J. Org. Chem., 1968, 33, 3 498.
- [110] P.J. KRUEGER, Canad. J. Chmm., 1962, 40, 2 300-1963, 41, 363.
- [111] L.K. DYALL et J.E. KEMP, Spectrochim. Acta., 1966, 22, 467.
- [112] L.K. DYALL, Austral. J. Chem., 1970, 23, 947.
- [113] I. YAMAGUCHI, Mol. Phys., 1963, 6, 106.
- [114] J. ITIER et A. CASADEVALL, Bull. Soc. Chim., 1969, 2 355, 3 523.
1970, 168.
- [115] R. GOUTAREL, A. CAVE, L. TAN et M. LEBOEUF, Bull. Soc. Chim., 1962, 6
- [116] F.X. JARREAU, B. TCHOUBAR et R. GOUTAREL, Bull. Soc. Chim., 1962, 8
- [117] E.M. ARNETT, "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol. I, ed.
S.G. COHEN, A. STREITWIESER Jr et R.W. TAFT, Interscience, New-York
1963 p. 223
- [118] P. FRIC, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, C.R. Acad. Sci., 1971, sous pre
- [119] F. TERRIER et A.P. CHATROUSSE, résultats non publiés.
- [120] M.L. FILLEUX-BLANCHARD, J. FIEUX et J.C. HALLE, Chem. Comm., 1971,
à paraître.

UNIVERSITE de PARIS VI
11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT
THESE DE : SCIENCES PHYSIQUES

NOM : HALLÉ
Prénoms : Jean-Claude
né le 19 Janvier 1939 à Elbeuf Dép^t : Seine-Maritime

1ère THESE : "Propriétés physico-chimiques des milieux mixtes eau-diméthyl
sulfoxyde; Corrélation entre acidités et paramètres R.M.N. de divers solutes.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé
PARIS, le 6 Juillet 1971
Le Président

de l'Université de PARIS VI

